

明 細 書

歯科用補綴物の製造方法およびそれに用いるキット

技術分野

- [0001] 本発明は、歯科用補綴物の製造方法、及びそれに好適に用いられるキット(すなわち歯科用陶材セット)に関するものである。

背景技術

- [0002] 口腔内で使用される歯科用補綴物には、強い咀嚼力にも耐え得る強度が必要であるほか、天然の歯と同等に見せるための審美性が要求されている。このため、従来から、強度の高いフレーム等の基体(即ち補綴物のベース(コア)となるボディー部分)上に天然歯に近い色合や透明性を醸し出すための外装部が形成された歯科用補綴物が製造されている。この種の歯科用補綴物としては、例えば特許文献1及び2に記載されたものがある。基体上に外装部を形成する手段としては、粉末状態の陶材(ポーセレンとも言われる歯科用セラミック材料をいう。以下同じ。)を水又は専用に調合された溶媒と練和して基体(前記フレーム等)の表面上に筆等の器具で築盛する方法が広く採用されている。本願においては、歯科用補綴物の外装部が陶材で構成されており、その外装部を適宜「セラミック層」と称する。
- [0003] また、かかる築盛手段と異なる他の手段として、所望の形状の鋳型を用いて、外装部形成用陶材をフレーム等の表面に高温下に鋳込む方法、いわゆる鋳込み法がある。この鋳込み法は、高い精度で所望の形状と厚さの外装部を基体上に形成し得る点で優れている。この種の技術としては、例えば特許文献3に開示されたものがある。
- [0004] また、従来、上記歯科用補綴物は、金属製フレームの表面に天然歯の色調に調整した陶材を被覆することにより構成されていたが、近年、フレームをセラミック材料で構成したオールセラミック補綴物が用いられるようになってきている(例えば特許文献4等を参照)。このようなオールセラミック補綴物によれば、生体に金属が接触することに起因する金属アレルギーや、金属色を隠すために設けられる不透明な下地層(或いは下地コート層)に起因して天然歯本来の色調が得られない等の問題が解消され

或いは緩和される利点がある。

- [0005] 上記オールセラミック補綴物としては、例えば、珪酸リチウムガラス等の結晶化ガラスで全体を構成するものや、セラミック焼結体でフレームを構成し、その表面にガラス陶材で外装部すなわちセラミック層を形成するもの等がある。例えば、上記特許文献4には、長石質ガラスマトリックス中に白榴石結晶相が分散させられた二相陶材組成物が開示されている。
- [0006] しかしながら、上記結晶化ガラスで全体を構成したセラミック補綴物は、機械的強度や靱性が比較的低いため、強度を必要とするブリッジ等には利用できず、単冠に用途が限定される。一方、上記フレームを構成するセラミック焼結体としては、スピネル、アルミナ、ジルコニア等が挙げられる。この中でも、特に、アルミナ製フレームが多用されているが、アルミナやスピネルもブリッジ用途としては機械的強度や靱性が十分に高いとは言えない。そのため、これらアルミナおよびスピネル製フレームを用いたセラミック補綴物であっても、ブリッジが適用できるのは前歯に限られ、大きな咀嚼力等が作用する臼歯では単冠のみに使用可能である。
- [0007] これに対して、ジルコニアはセラミック焼結体の中では機械的強度および靱性に優れているので、臼歯を含む3本ブリッジはもとより、5本、6本といった多本数のブリッジや、フルマウスも可能である。しかも、ジルコニアは歯科用途として好ましい色調を有している利点もある。特に、 Y_2O_3 を3(mol)固溶して部分安定化したものが機械的強度、靱性、色調の面で最も好ましいとされている。
- [0008] 特許文献1:特開平7-23986号公報
特許文献2:特開2000-139953号公報
特許文献3:国際公開第WO01/021088号パンフレット
特許文献4:特許第3351701号公報
- 発明の開示
- 発明が解決しようとする課題
- [0009] ところで、より天然歯に近い色合いや光透過性(透明性)を歯科用補綴物(例えばクラウン)の表面に表現するべく、少なくとも二層の装飾層を基体上にコートして外装部を形成する場合がある。これら二層は順次に熱処理が施されることによりフレーム等

の基体表面に固着されるため、外装部の上層を形成するための熱処理中に、先に基体表面に形成されている下層が軟化させられ、延いては上層を形成するための陶材の流動に伴って流動させられる場合があった。このような流動が生じると、下層の厚みが部分的に変化し、場合によってはフレームが露出する。そのため、それら厚みの部分的な変化やフレームの露出に起因して所期の色調や透明感が得られない部分が生じると共に、補綴物の所期の形状が得られなくなる不都合がある。例えば、基体上にコートされた下地となる装飾層(以下「下地コート層」という。)の表面に、鑄込み法によって更に他の装飾層(以下「鑄込みコート層」という。)を形成する場合、当該鑄込みコート層を形成するための鑄込み用陶材を高温で鑄込んだ際に、当該鑄込み陶材の流動に応じて下地コート層の一部が移動し、延いては下地コート層に厚みムラを生じさせる場合がある。これは、所望する色合や透明性を表現するために形成した鑄込みコート層の形成位置や厚みが設計と異なる原因となる。すなわち、上記問題は、鑄込み法によって外装部を形成する場合に顕著である。

- [0010] 以上のことから、鑄込み法によって基体上にコート層を複数形成する場合(典型的には二層以上のコート層を積層して外装部を形成する場合)には、下地コート層の表面に鑄込みコート層形成用の陶材が鑄込まれた際に当該下地コート層(厳密には該コート層を形成しているセラミック材料)が移動しないことが要求される。この要求を實現し得る方法及び該方法に使用する材料(例えば下地層形成用陶材及び鑄込みコート層形成用陶材)が望まれている。
- [0011] また、従来から用いられているフレーム材料の熱膨張係数は、チタンが 7.8×10^{-6} 、その他の金属が 11.5×10^{-6} 以上、アルミナが 6.8×10^{-6} (/°C)程度であるのに対し、ジルコニアは 10×10^{-6} (/°C)程度であって何れとも全く相違する。そのため、従来のフレーム材料の熱膨張係数に合わせて用意されている陶材を用いると、陶材をフレームに固着する熱処理の冷却過程において、セラミック層の構成材料(すなわち陶材)の熱膨張係数がジルコニアのそれに比較して大きい場合には、そのセラミック層に引張応力が発生してクラックが生じ得る一方、反対にセラミック層の構成材料の熱膨張係数がジルコニアのそれに比較して小さい場合には、フレームに引張応力が発生してクラックが生じ得る不都合がある。熱処理の冷却過程における収縮を考慮すると、セ

ラミック層の熱膨張係数がフレームのそれと同等か僅かに小さいことがそれらのクラックを防止するために望ましいのである。したがって、ジルコニア製フレームに適切な熱膨張係数を有し、天然歯の色調に合わせて適宜調整可能な陶材が望まれていた。

- [0012] 本発明は、以上の事情を背景として為されたものであって、その第1の目的は、基体上に二層以上のコート層を形成する場合にも、その下地コート層を所期の厚さ寸法で形成し得る歯科用補綴物の製造方法、特に、鑄込み法による製造方法、およびその製造方法に好適に用いられるキット(すなわち材料の組み合わせ)を提供することにある。また、第2の目的は、基体すなわちフレームがジルコニア製である場合にも、フレームおよびセラミック層にクラックが生じ難い歯科用補綴物の製造方法、およびそれに好適に用い得る歯科用陶材セット(すなわちキット)を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0013] 上記第1の目的を達成するための第1発明の歯科用補綴物の製造方法の要旨とするところは、(a)歯科用成形材料から構成された歯科用補綴物の基体を用意する工程と、(b)その基体の少なくとも一部の表面に、セラミックを主体とする第一の陶材を用いて下地コート層を形成する工程と、(c)その基体を装着した鑄型であって、前記下地コート層の表面上に所定の空隙が設けられた鑄型を形成する工程と、(d)所定の鑄込み温度において、前記鑄型に前記第一の陶材とは異なる組成のセラミックを主体とする第二の陶材であってその鑄込み温度における粘度がその第一の陶材よりも低いことを特徴とする第二の陶材を前記空隙に注入し、前記下地コート層の少なくとも一部の表面に鑄込みコート層を形成する工程とを、含むことにある。

- [0014] また、前記第1の目的を達成するための第2発明のキットの要旨とするところは、歯科用補綴物の基体の表面に少なくとも二層のコート層から成る外装部を形成するためのキットであって、(a)前記基体の表面に下地コート層を形成する第一の陶材を調製するためのセラミックを主体とする第一の原料と、(b)前記下地コート層の少なくとも一部の表面に鑄込みによりコート層を形成する第二の陶材を調製するためのセラミックを主体とする第二の原料であって、所定の鑄込み温度における粘度が前記第一の原料から構成される第一の陶材の粘度よりも低いことを特徴とする第二の陶材を構成するように調製された第二の原料とを含むことにある。

[0015] また、前記第2の目的を達成するための第3発明の歯科用補綴物の製造方法の要旨とするところは、ジルコニア製フレームの表面に少なくとも二層のセラミック層を固着することにより歯科用補綴物を製造する方法であって、それらセラミック層の形成工程は、(a)66.0乃至72.0(質量%)の範囲内の SiO_2 、13.5乃至17.8(質量%)の範囲内の Al_2O_3 、0.05乃至0.31(質量%)の範囲内の Li_2O 、1.3乃至6.5(質量%)の範囲内の Na_2O 、8.7乃至12.5(質量%)の範囲内の K_2O 、0.1乃至0.5(質量%)の範囲内の CaO 、0.01乃至0.22(質量%)の範囲内の MgO 、0.1乃至0.6(質量%)の範囲内の Sb_2O_3 、0乃至3(質量%)の範囲内の CeO_2 、0乃至3(質量%)の範囲内の B_2O_3 、および0乃至3(質量%)の範囲内の SrO を主成分とした所定の第1組成の第1セラミック層を前記フレームの表面に固着形成する第1工程と、(b)63.0乃至69.0(質量%)の範囲内の SiO_2 、14.8乃至17.9(質量%)の範囲内の Al_2O_3 、0.02乃至0.28(質量%)の範囲内の Li_2O 、1.5乃至6.8(質量%)の範囲内の Na_2O 、8.0乃至14.0(質量%)の範囲内の K_2O 、0.2乃至1.5(質量%)の範囲内の CaO 、0.05乃至0.55(質量%)の範囲内の MgO 、0.2乃至2.2(質量%)の範囲内の Sb_2O_3 、0.1乃至3(質量%)の範囲内の CeO_2 、0.1乃至3(質量%)の範囲内の B_2O_3 、および0乃至3(質量%)の範囲内の SrO を主成分とした所定の第2組成の第2セラミック層を前記第1セラミック層の表面を覆って固着形成する第2工程とを、含むことにある。

[0016] また、前記第2の目的を達成するための第4発明の歯科用陶材セット(すなわちキット)の要旨とするところは、ジルコニア製フレームの表面に少なくとも二層のセラミック層を固着形成することにより歯科用補綴物を製造するために用いられるそれらセラミック層の各々を形成するための少なくとも二種の陶材から成る歯科用陶材セットであって、(a)酸化物換算で66.0乃至72.0(質量%)の範囲内の SiO_2 、13.5乃至17.8(質量%)の範囲内の Al_2O_3 、0.05乃至0.31(質量%)の範囲内の Li_2O 、1.3乃至6.5(質量%)の範囲内の Na_2O 、8.7乃至12.5(質量%)の範囲内の K_2O 、0.1乃至0.5(質量%)の範囲内の CaO 、0.01乃至0.22(質量%)の範囲内の MgO 、0.1乃至0.6(質量%)の範囲内の Sb_2O_3 、0乃至3(質量%)の範囲内の CeO_2 、0乃至3(質量%)の範囲内の B_2O_3 、および0乃至3(質量%)の範囲内の SrO を主成分とする所定の第1組成となる第1陶材と、(b)酸化物換算で63.0乃至69.0(質量%)の範囲内の SiO_2 、14.8乃至17.9(質量%)の範囲内の

Al_2O_3 、0.02乃至0.28(質量%)の範囲内の Li_2O 、1.5乃至6.8(質量%)の範囲内の Na_2O 、8.0乃至14.0(質量%)の範囲内の K_2O 、0.2乃至1.5(質量%)の範囲内の CaO 、0.05乃至0.55(質量%)の範囲内の MgO 、0.2乃至2.2(質量%)の範囲内の Sb_2O_3 、0.1乃至3(質量%)の範囲内の CeO_2 、0.1乃至3(質量%)の範囲内の B_2O_3 、および0乃至3(質量%)の範囲内の SrO を主成分とする所定の第2組成となる第2陶材とを、含むことにある。

発明の効果

[0017] 前記第1発明の製造方法によれば、外装部を構成する少なくとも二層のコート層を形成するにあたって、下地となる下地コート層の少なくとも一部に鑄込みにより鑄込みコート層を積層する。このとき、その鑄込み温度における鑄込みコート層を形成する第二の陶材の粘度が下地コート層を形成する第一の陶材よりも低いので、その下地コート層の移動が好適に抑制される。

すなわち、第二の陶材を鑄込む際に、その第二の陶材よりも第一の陶材の粘度が高いことから、第二の陶材に比べて第一の陶材の流動性が低くなる。そのため、第一の陶材は、鑄込み時の高温においても第二の陶材の流動に影響を受け難くなるので、第一の陶材が移動するよりも先に、より流動性の高い第二の陶材が所定形状の鑄型及び下地コート層間(即ち前記空隙部)に鑄込まれることとなる。この結果、第一の陶材即ち既に形成された下地コート層が、その後に鑄込まれる第二の陶材の流動方向に移動することが抑制される。

従って、第1発明の製造方法によると、少なくとも二つのコート層(すなわち装飾層)から成る審美性に優れる外装部を有する歯科用補綴物を鑄込み法を用いて製造することができる。また、必要に応じて更に陶材を築盛することにより、より天然歯に近い、審美性に優れた歯科用補綴物(例えば人工歯冠)を得ることもできる。

[0018] また、前記第2発明のキットによれば、前記第一の陶材を調製するための第一の原料と、その第一の陶材よりも所定の鑄込み温度における粘度が低い第二の陶材を調製するための第二の原料とを含むことから、前記第1発明の製造方法を容易に実施することができる。すなわち、少なくとも二つのコート層(すなわち装飾層)から成る審美性に優れる外装部を有する歯科用補綴物を容易に製造することができる。

- [0019] また、前記第3発明の製造方法によれば、前記歯科用補綴物を製造するための前記セラミック層の形成工程の前記第1工程において、前記第1組成の第1セラミック層がジルコニア製フレームの表面に固着形成された後、前記第2工程において、前記第2組成の第2セラミック層がその第1セラミック層を覆って固着形成される。そのため、これら第1セラミック層および第2セラミック層は前記の第1組成および第2組成をそれぞれ有することから、何れもジルコニア製フレームと同程度の熱膨張係数を有するので、固着形成のための熱処理の冷却過程において、熱膨張係数の相違に起因してフレーム或いはセラミック層すなわち外装部にクラックの発生することが抑制される。したがって、ジルコニア製フレームおよびセラミック層にクラックを発生させることなく歯科用補綴物を製造できる。なお、第1セラミック層は、フレームの表面全体を覆って形成されても、その一部を露出させて形成されても良い。また、「第1セラミック層を覆って」とは、第1セラミック層を完全に覆う場合に限られず、その表面の一部を覆う場合も含まれる。
- [0020] 特に、先に下側に形成される第1セラミック層が、後にその上に形成される第2セラミック層よりも同一温度における粘性が高くなる場合には、第2セラミック層を固着形成する際に先に形成されている第1セラミック層が軟化して流動或いは変形させられることが抑制される。このため、二層形成されるそのセラミック層の下層すなわち第2セラミック層を所期の厚さ寸法に保ったまま歯科用補綴物を製造できる。
- [0021] また、前記第4発明の陶材セットによれば、焼成或いは加熱処理によってそれぞれ前記第1組成の第1セラミック層および前記第2組成の第2セラミック層が生成される前記第1陶材および第2陶材を含むことから、前記第3発明の歯科用補綴物の製造方法に好適に用い得る。
- [0022] なお、前記第3発明において、前記第1セラミック層(すなわち前記第1陶材の焼成物或いは加熱処理生成物)において、 SiO_2 はガラス状にするための基本成分であるが、66.0(質量%)未満では鋳込み等の使用温度における粘度が低くなり過ぎ、72.0(質量%)を超えるとガラス軟化点が高くなり過ぎる。この割合は、第2セラミック層の使用温度(例えば鋳込み温度)においてその第2セラミック層よりも高粘度になるように定められる。また、 Al_2O_3 は透明度を高めると共に耐酸性や耐水性を高め、また、粘度を

調節するための成分であるが、13.5(質量%)未満では透明性が不十分になり、17.8(質量%)を超えると白濁する。また、 Li_2O は熱膨張係数を高くすると共に軟化点を低下させることからこれらを調節するための成分であり、また、リューサイト結晶(KAlSi_2O_6)の析出を促進する効果も有するものであるが、0.05(質量%)未満では熱膨張係数が小さくなると共に軟化点が高くなり、0.31(質量%)を超えると熱膨張係数が大きくなり過ぎる。また、 Na_2O は軟化点を低下させるための成分であるが、1.3(質量%)未満では軟化点が高くなり、6.5(質量%)を超えると耐水性が悪くなる。また、 K_2O はリューサイト結晶の析出量を調節するための成分であるが、8.7(質量%)未満ではリューサイト析出量が少なくなつて適当な熱膨張係数が得られず、12.5(質量%)を超えるとリューサイト析出量が多くなり過ぎる。また、Ca、Mg、Srは、適当なバランスで含まれることによりガラスの耐酸性や耐水性を向上させ延いてはガラスを安定化させるための成分であり、このような効果を得るために前記の範囲が好適である。また、 Sb_2O_3 はAgイオンによるガラスの黄変を防止するための成分であり、0.1(質量%)未満では黄変防止効果が殆ど得られず、0.6(質量%)を超えるとガラスに溶け込まない部分が生じる。なお、第3発明の主成分中にはAgは含まれていないが、歯科ではAgを含む補綴物も一般に用いられていることから、これが汚染源となり得るのである。また、 CeO_2 は軟化点を調節するための成分であるが、3(質量%)を超えるとガラスが黄色に着色する。また、 B_2O_3 も軟化点を調節するための成分であるが、3(質量%)を超えると耐水性が悪くなる。したがって、それぞれ、前記の範囲であることが必要である。

[0023] なお、第1セラミック層においては、 SiO_2 は67～68(質量%)、 Al_2O_3 は15.5～16.5(質量%)、 Li_2O は0.08～0.12(質量%)、 Na_2O は4.5～5.2(質量%)、 K_2O は9～11(質量%)、 CaO は0.2～0.4(質量%)、 MgO は0.1～0.3(質量%)、 SrO は0.1～0.3(質量%)、 Sb_2O_3 は0.1～0.3(質量%)、 CeO_2 は0～1(質量%)、 B_2O_3 は0～1(質量%)であることが、これら各成分を添加する効果を十分に得るために一層好ましい。

[0024] また、前記第2セラミック層(すなわち前記第2陶材の焼成物或いは加熱処理生成物)における各主成分の作用は第1セラミック層の場合と同様であり、その構成割合が定められている理由も略同様である。但し、前述したような粘度の相互関係を実現するために、粘度に与える影響の大きい成分の割合が異なるものとされ、その影響で、

他の構成成分の割合も第1セラミック層とは僅かに異なっている。すなわち、 SiO_2 の割合が少なくされると共に、 Al_2O_3 の割合が多くされている。

[0025] なお、第2セラミック層においては、 SiO_2 は63.5〜64.5(質量%)、 Al_2O_3 は15.5〜16.5(質量%)、 Li_2O は0.08〜0.12(質量%)、 Na_2O は4.5〜5.2(質量%)、 K_2O は9〜11(質量%)、 CaO は0.6〜0.8(質量%)、 MgO は0.6〜0.8(質量%)、 SrO は0.1〜0.3(質量%)、 Sb_2O_3 は0.8〜1.1(質量%)、 CeO_2 は0.5〜1(質量%)、 B_2O_3 は0.8〜1.4(質量%)であることが、これら各成分を添加する効果を十分に得るために一層好ましい。

[0026] ここで、前記第1発明の製造方法において、好適には、前記鑄型形成工程は、前記下地コート層の少なくとも一部の表面に焼却除去可能な材料から成る所定形状の模型層を形成する処理と、前記鑄型を構成するマトリックス(典型的には埋没材と呼ばれるリン酸塩系もしくは石膏系材料から形成される。)中に前記模型層を埋没させる処理と、前記マトリックスを硬化させた後、前記模型層を焼却除去することにより前記模型層に対応する前記空隙が設けられた鑄型を形成する処理とを包含する。

これらの処理により鑄型を形成すると、前記模型層に対応する形状、サイズの空隙部を有する鑄型を形成することができる。従って、下地コート層の少なくとも一部の表面上に所望の形状の模型層を形成することにより、模型層と同形状の鑄込みコート層を精度よく形成することができる。

[0027] また、前記第1発明において、好適には、前記基体は、金属製又はセラミック製のフレームである。

金属製又はセラミック製のフレームは、高温時にも十分に高い機械的強度を有しており、鑄込み法によって外装部を形成するための歯科用補綴物の基体として好適に用いることができる。

[0028] また、前記第1発明において、好適には、前記鑄込み温度における粘度が前記第二の陶材の粘度の少なくとも1.5倍である陶材が前記第一の陶材として使用される。

鑄込み温度における第一の陶材の粘度と第二の陶材の粘度との差を1.5倍又はそれ以上設けることにより、鑄込み時における下地コート層の移動防止効果を更に向上させることができる。

[0029] また、前記第1発明は、好適には、前記鑄込み温度において、前記第一の陶材の

粘度が $2 \times 10^6 \sim 5 \times 10^7$ (cP)の範囲内にあり、前記第二の陶材の粘度が $1 \times 10^6 \sim 3 \times 10^7$ (cP)の範囲内にあるものである。

第一の陶材の粘度及び第二の陶材の粘度をかかると所定の範囲内に設定することにより、好適に下地コート層の移動を防止することができる。また、第二の陶材の粘度をかかると範囲に設定することにより、過剰な力を加えることなく、鋳型に設けられた空隙の細部にまで陶材を鋳込むことができる。

[0030] また、前記第1発明において、好適には、前記第一の陶材および前記第二の陶材は、それぞれ、以下の含有率の酸化物から実質的に構成されるガラス組成物を主成分とするものである。

すなわち、第一の陶材に含まれるガラス組成物は、その全体を100(質量%)として、40～75(質量%)の SiO_2 、10～20(質量%)の Al_2O_3 、5～15(質量%)の K_2O 、2～10(質量%)の Na_2O 、0.1～2(質量%)の Li_2O 、0～7(質量%)の ZrO_2 、0～5(質量%)の CaO 、0～5(質量%)の MgO 、及び、0～30(質量%)の SnO_2 を含む。

他方、第二の陶材に含まれるガラス組成物は、その全体を100(質量%)として、60～70(質量%)の SiO_2 、10～20(質量%)の Al_2O_3 、5～15(質量%)の K_2O 、3～15(質量%)の Na_2O 、0.1～3(質量%)の Li_2O 、0～3(質量%)の ZrO_2 、0.1～5(質量%)の CaO 、0.1～5(質量%)の MgO 、0～3(質量%)の B_2O_3 、0～3(質量%)の CeO_2 、及び、0～7(質量%)の Sb_2O_3 を含む。

前記第一の陶材に含まれるセラミックが前記ガラス組成物を主成分としたものであれば、天然歯に近い自然な色合いの下地コート層を容易に形成することができる。また、前記第二の陶材に含まれるセラミックが前記ガラス組成物を主成分としたものであれば、天然歯に近い透明感を有する鋳込みコート層を容易に形成することができる。これら少なくとも二層のコート層の組み合わせにより、天然歯に近い自然な外観の外装部を形成することができる。

[0031] また、前記第2発明において、好適には、前記キットは、前記鋳込み温度における前記第一の陶材の粘度が前記第二の陶材の粘度の少なくとも1.5倍となるように、前記第一の原料及び第二の原料がそれぞれ調製されたものである。

このように鋳込み温度における第一の陶材の粘度と第二の陶材の粘度とを少なくと

も1.5倍の差とすることにより、鑄込み時における下地コート層の移動を好適に防止することができる。

- [0032] また、前記第2発明において、好適には、前記キットは、前記鑄込み温度における前記第一の陶材の粘度が 2×10^6 — 5×10^7 (cP)の範囲内となり、前記第二の陶材の粘度が 1×10^6 — 3×10^7 (cP)の範囲内となるように、前記第一の原料及び第二の原料がそれぞれ調製されたものである。

第一の陶材の粘度及び第二の陶材の粘度が前記所定範囲の粘度となるように予め調製された第一の原料及び第二の原料を使用することにより、鑄込み時における下地コート層の移動をより効果的に防止することができる。また、第二の陶材の粘度をかかえる範囲に設定することにより、過剰な力を加えることなく、鑄型に設けられた空隙の細部にまで陶材を鑄込むことができる。

- [0033] また、前記第2発明において、好適には、前記キットは、前記第一の原料および前記第二の原料が、それぞれ、以下の含有率の酸化物から実質的に構成されるガラス組成物を主成分とするものである。

すなわち、第一の原料に含まれるガラス組成物は、その全体を100(質量%)として、40—75(質量%)の SiO_2 、10—20(質量%)の Al_2O_3 、5—15(質量%)の K_2O 、2—10(質量%)の Na_2O 、0.1—2(質量%)の Li_2O 、0—7(質量%)の ZrO_2 、0—5(質量%)の CaO 、0—5(質量%)の MgO 、及び、0—30(質量%)の SnO_2 を含む。

他方、第二の原料に含まれるガラス組成物は、その全体を100(質量%)として、60—70(質量%)の SiO_2 、10—20(質量%)の Al_2O_3 、5—15(質量%)の K_2O 、3—15(質量%)の Na_2O 、0.1—3(質量%)の Li_2O 、0—3(質量%)の ZrO_2 、0.1—5(質量%)の CaO 、0.1—5(質量%)の MgO 、0—3(質量%)の B_2O_3 、0—3(質量%)の CeO_2 、及び、0—7(質量%)の Sb_2O_3 を含む。

前記第一の原料が前記組成のガラス組成物を含むことにより、天然歯に近い自然な色合いの下地コート層を容易に形成し得る第一の陶材を調製することができる。また、前記第二の原料が前記組成のガラス組成物を含むことにより、天然歯に近い透明感を有する鑄込みコート層を容易に形成し得る第二の陶材を調製することができる。従って、これら原料を含むキットを使用することによって、鑄込み法を利用して天然

歯に近い自然な外観の外装部を補綴物基体表面に容易に形成することができる。

また、好ましくは、ここで開示されるキットは、前記第1発明の製造方法で使用される形態の第一の陶材および第二の陶材を、それぞれ、第一の原料および第二の原料としてそのまま含み得る。

[0034] なお、本明細書において特に言及している事項(例えば第一の陶材及び第二の陶材の粘度や組成等)以外の事柄であって本発明の実施に必要な事柄(例えばコート層の形成手段、鑄込み法等)は、当該分野における従来技術に基づく当業者の設計事項として把握され得る。本発明は、本明細書に開示されている内容と当該分野における技術常識とに基づいて実施することができる。なお、本明細書において使用する用語「質量%(mass%)」は、従前使用されていた「重量%(wt%)」と実質同義である。

[0035] また、本明細書において「歯科用補綴物」は、口腔内に装着される補綴物であってここで開示される方法により製造され得るものであれば特に限定されない。歯科用補綴物には、例えば第1発明および第2発明においては、歯科分野で取り扱われる歯冠(クラウン)、ブリッジ、被覆冠、インレー、アンレー、有床義歯等、失われた歯の一部若しくは全部を補填するもの全てが包含される。また、第3発明および第4発明においても同様に種々の歯科用補綴物に適用されるが、具体的には、ブリッジ、フルマウス、歯冠、被覆冠等が挙げられる。

[0036] また、前記第1発明の製造方法において用いられる基体(すなわち補綴物のコア部材或いはフレーム)は、いずれの歯科用成形材料から構成されたものでもよく、特定のいくつかの材料に限定されない。歯科用補綴物の基体として十分な強度を有する従来公知のいずれのものも使用可能である。

特に金属製又はセラミック製であることが、耐熱性であり高い機械的強度を実現できるために好ましい。金属材料としては、生体に影響を与え難いものの使用が好適である。具体的には、ニッケル、コバルト、パラジウム、イリジウム、金、銀、銅、白金、等が挙げられる。また、これら金属の2種以上が所定の配合割合で組み合わされて成る合金材料であってもよい。このうち、特に生体に影響が少ない金、白金、パラジウム、銀、或いはこれら金属から成る合金が好ましい。

[0037] 一方、基体を構成するセラミック材料としては、生体親和性に優れる従来公知の材料を特に制限なく使用することができる。特に強度及び耐食性に優れるアルミナ、ジルコニア、スピネル、ムライト等が好適である。

セラミック材は金属に比べると色合いも透明性も天然歯に近い点で好ましい。このうち、ジルコニアは天然歯の色に近い白色を有するために特に好適である。

[0038] また、前記第1発明および前記第3発明において、前記フレーム等の基体の形状は、補綴される歯の位置や形状に合わせて適宜決定される。例えば、虫歯等を削り取った歯や破損した歯の形状に合わせて成形され得る。

基体の成形方法としては、従来公知のいずれの手段を用いてもよい。具体的には、例えば所望の形状の歯型模型を用いて鋳込み成形することにより、該基体を容易に精度よく製造することができる。或いは、補綴物の内容によっては、既成の歯形状及び／又は口腔内の装着部位に対応した形状に予め成形された基体であってもよい。歯科用補綴物の基体(フレーム等)として入手可能ないずれの基体を用いることもできる。

[0039] 基体或いはフレームとしては、それら基体およびフレームの本体のみから成るものだけでなく、該本体の表面上に一つ又は二つ以上の材質の異なる何らかの被覆が予め施されているものであってもよい。本発明の実施にあたって基体或いはフレームという場合には、このような予め被覆が施されているものを包含する。このような基体についても、その表面に前記下地コート層或いは前記第1セラミック層を形成することによって、本発明を実施することができるからである。

[0040] 次に、第1発明の実施に使用される好適な材料について説明する。

ここで開示される製造方法において下地コート層を形成するために用いられる第一の陶材としては、従来、歯科用補綴物の外装部を形成するのに使用されているセラミック主体の陶材を使用することができるが、後述する第二の陶材を鋳込む際の高温条件下において、比較的高粘度のものが好ましい。更に、基体の色を見え難くする或いは基体の色との組合せによって天然歯に近い色合い及び／又は透明性(光透過性)を実現し得る下地コート層を形成し得る組成から成るセラミック材料が好ましい。更にまた、加熱時におけるクラック等の発生防止の観点から、基体と熱膨張率が近

似しているセラミック材料が好ましい。

- [0041] 第一の陶材の主体となるセラミックは歯科用途に適するものであれば、特に制限されない。補綴物の良好な審美性を実現するためには酸化物セラミックの利用が好ましい。例えば、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 K_2O 、 Na_2O 、 Li_2O 、 ZrO_2 、 CaO 、 MgO 、 SnO_2 、 B_2O_3 、 CeO_2 、 P_2O_5 、 F_2O_3 、 La_2O_3 、 Sb_2O_3 、 BaO 、 SrO 、 ZnO 、 TiO_2 、 CeO_2 、 Y_2O_3 、 Tb_2O_3 、及び Fe_2O_3 等を成分とする酸化物セラミックの利用が好ましい。 SiO_2 の他に、 Al_2O_3 、 K_2O 、 Na_2O 、及び Li_2O を含有することが天然歯に近い色合いを表現するために好適であり、所望によりさらに ZrO_2 、 CaO 、 MgO 、及び／又は SnO_2 を含有してもよい。これら酸化物から構成されるガラス組成物を主成分とする材料(陶材)の利用が審美性向上に特に好ましい。例えば、ガラス組成物全体を100(質量%)として、以下の含有率の酸化物： SiO_2 40〜75(質量%)、 Al_2O_3 10〜20(質量%)、 K_2O 5〜15(質量%)、 Na_2O 2〜10(質量%)、 Li_2O 0.1〜2(質量%)、 ZrO_2 0〜7(質量%)、 CaO 0〜5(質量%)、 MgO 0〜5(質量%)、及び SnO_2 0〜30(質量%)から実質的に構成されたガラス組成物を主成分とするセラミック材料、例えば、実質的に当該ガラス組成物のみから成るセラミック材料、或いは当該ガラス組成物に加えて他の結晶性セラミック成分をセラミック全量の50(質量%)以下(好ましくは30(質量%)以下)の含有率で含むセラミック材料の利用が好ましい。

- [0042] また、下地コート層を形成する第一の陶材としては、結晶化ガラス(ガラスセラミック)を主体とするものが好ましい。例えば、前記組成の酸化物から成るガラス組成物が結晶化ガラスであるものが好ましい。

また、第一の陶材はセラミックを主体としつつ他の成分を含み得る。例えば、当該セラミックが粉末状で提供される場合には、当該セラミック粉末を分散させる分散媒を含有させてもよい。或いは、所望の色合いを表現するために歯科分野で利用可能な顔料等の着色剤を含有させてもよい。また、天然歯と同様の蛍光性を付与するために蛍光材を含有させてもよい。

- [0043] 下地コート層を形成する手段としては、従来公知のいずれの手段を用いてもよい。例えば、基体の少なくとも一部の表面に第一の陶材を所望の形状及び厚さに筆等を用いて塗布(築盛)することができる。この手段による場合には、塗布が容易となるよう

に、セラミック粉末及び他の添加剤を適当な分散媒に分散させるとよい。分散媒としては、特に限定されないが、例えば、水、専用液(例えば、プロピレングリコール、エチレングリコール、グリセリン)あるいは樹脂(例えば、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、ポリイソブチルメタクリレート、ポリノルマルブチルメタクリレート等のアクリル系樹脂、ポリビニルアセテート等のビニル系樹脂、ニトロセルロース、エチルセルロース、セルロースアセテートブチレート等のセルロース系樹脂)が挙げられる。これら分散媒を使用することにより、筆などによる築盛に好適なスラリー又はペースト状の陶材を容易に調製することができる。

[0044] 或いは、所望の形状及び厚さを有する鋳型を用いて、基体の少なくとも一部の表面上に第一の陶材を鋳込むことによって下地コート層を形成してもよい。かかる鋳型の製造法及び鋳込み法は、従来公知の方法であればよく、以下に詳述する鋳込みコート層を形成する場合と同様の鋳込み法により下地コート層を鋳込み形成することができる。

[0045] 典型的には、第一の陶材は、前述したような方法によって基体表面に塗布又は鋳込まれた後に、基体との結合強度を高め、かつ、塗布時に使用された有機成分を除くために焼成される。焼成温度は、第一の陶材の組成や下地コート層の形状等により適宜決定されるが、通常600〜1600(°C)、好ましくは700〜1500(°C)、より好ましくは800〜1300(°C)、さらに好ましくは900〜1100(°C)である。焼成雰囲気としては、特に限定されない。典型的には、大気中もしくは減圧下で行われる。

[0046] 下地コート層は、所望の色合いや透明性を実現するために、基体のいずれの表面部分に形成してもよく、例えば、基体表面のほぼ全体を被覆するようにして形成してもよく、その表面の一部にのみ形成してもよい。特に、基体表面全体を被覆するように形成することが好ましい。このことによって基体外面を見え難くすることができる。

また、その形状や厚さについても特に制限はなく、歯科用補綴物の種類に応じて、或いは求められる色合い及び透明性の実現されるように適宜決定される。例えば、クラウン、ブリッジ等の義歯の場合、基体(ボディ)上に厚さ0.01〜0.3(mm)程度、好ましくは0.1(mm)以下(例えば厚さ0.01〜0.1(mm)程度)の下地コート層を形成するとよい。

[0047] 次に、鋳型形成手段について説明する。第1発明の製造方法では、目的とする鋳

込みコート層形成用鋳型が形成されればよく、その作製方法に特に制限はない。

典型的には、前記下地コート層が形成された基体の表面に焼却除去可能な模型層を形成する。好ましくは、このときの模型層の形状は、目的とする鋳込みコート層に対応した形状とする。次いで、該模型層を適当な硬化性埋没材により構成された鋳型マトリックス中に埋没させ、そして該マトリックスを硬化させる。次いで、適当な炉中で該模型層を焼却除去することにより、前記模型層に対応する空隙が生じた鋳型を形成することができる。

[0048] かかる模型層は、焼却可能な材料によって構成されていることが必要であり、成形性に優れることが好ましい。例えば歯科用途に適するワックスや樹脂が好適な材料として挙げられる。特にワックスは、成形性が良好である点から好ましい。なお、ここで「焼却除去可能」とは、模型層構成材料を高温下において消失させ得ることを意味しており、典型的な焼失の他に、高温により溶融していずれかの流出経路を経て鋳型内から除去されることを包含する。焼却温度は材料により適宜選択されるが、通常600〜1200(°C)、好ましくは800〜1000(°C)程度である。また、特に限定しないが、鋳型の焼成時間は、通常、20分〜3時間(例えば30分〜2時間)程度である。

[0049] 鋳型のマトリックスは、硬化性を有し且つ成形性の良好な材料から構成される。歯科用埋没材として市販されているものであればいずれも使用することができる。例えば、石膏系、リン酸塩系、エチルシリケート系、アルミナセメント系等の埋没材が使用可能である。特に作業性が良好であることから、常温硬化性であることが好ましい。

[0050] 第1発明の製造方法において、鋳込みコート層を形成する前記第二の陶材としては、鋳込み温度における粘度が、使用した第一の陶材の同温度における粘度よりも低いことを条件として、歯科補綴物の外装部を形成するために用いられる従来公知の種々の陶材を用いることが可能である。特に、歯冠の表面又は表面近くの外装部を形成する場合には、透明性の高い組成のセラミック(特にガラス組成物)を主体とするものが好ましい。

かかる第二の陶材の主体となるセラミック成分は、歯科用補綴物の内容に応じて異なり得るため特に制限されないが、補綴物の良好な審美性を実現するために前記第一の陶材において例示されたものと同様な酸化物セラミックの利用が好ましい。例え

ば、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 K_2O 、 Na_2O 、 Li_2O 、 CaO 、及び MgO を含有することが天然歯に近い透明性を表現するために好適であり、さらに品質向上のために ZrO_2 、 B_2O_3 、 CeO_2 及び／又は Sb_2O_3 を含有していてもよい。これら酸化物から構成されるガラス組成物を主成分とするセラミック材の利用が審美性向上の観点から特に好ましい。例えば、ガラス組成物全体を100(質量%)として、以下の含有率の酸化物： SiO_2 60～70(質量%)、 Al_2O_3 10～20(質量%)、 K_2O 5～15(質量%)、 Na_2O 3～15(質量%)、 Li_2O 0.1～3(質量%)、 ZrO_2 0～3(質量%)、 CaO 0.1～5(質量%)、 MgO 0.1～5(質量%)、 B_2O_3 0～3(質量%)、 CeO_2 0～3(質量%)、及び Sb_2O_3 0～7(質量%)から実質的に構成されたガラス組成物を主成分とするセラミック材料、例えば、実質的に当該ガラス組成物のみから成るセラミック材料、或いは当該ガラス組成物に加えて他の結晶性セラミック成分をセラミック全体の50(質量%)以下(好ましくは10(質量%)以下)の含有率で含むセラミック材料の利用が好ましい。

[0051] また、鑄込みコート層を形成する第二の陶材としては、結晶化ガラス(ガラスセラミック)を主体とするものであってもよい。例えば、前記組成の酸化物から成るガラス組成物が結晶化ガラスであってもよい。

また、第一の陶材と同様、第二の陶材についてもセラミックを主体としつつ他の成分を含み得る。例えば、所望の色合いを表現するために歯科分野で利用可能な顔料等の着色剤を含有させてもよく、蛍光性を付与するための蛍光材を含有させてもよい。

[0052] また、第1発明の製造方法において、第二の陶材は、第二の陶材の鑄込み温度において前記第一の陶材よりもその粘度が低いことが必要である。かかる温度域での第一の陶材と第二の陶材との粘度差は、第二の陶材が第一の陶材よりも低ければ特に制限はないが、第二の陶材に対する第一の陶材の粘度が少なくとも1.2倍あることが望ましく、少なくとも1.5倍あることが好ましく、少なくとも2倍あることが特に好ましい。粘度差が大きい方が、鑄込み時における第一の陶材の流動防止効果が高くなる。

[0053] 例えば、第一の陶材の粘度(所定の鑄込み温度における粘度。以下同じ。)は概ね $2 \times 10^6 \sim 5 \times 10^7$ (cP)(1センチポアズ(cP)を0.001(Pa·s)として換算可能である。)の範囲に設定し得る。他方、第二の陶材の粘度は概ね $1 \times 10^6 \sim 3 \times 10^7$ (cP)の範囲に設定し

得る。

セラミック(例えばジルコニア)を基体とする場合には、第一の陶材は当該セラミックと熱膨張係数が近似するセラミック体を形成する材料(組成)であることが好ましい。そして、第一の陶材の粘度は $8 \times 10^6 \sim 3 \times 10^7$ (cP)の範囲、且つ、第二の陶材の粘度は $2 \times 10^6 \sim 7 \times 10^6$ (cP)の範囲に設定することが好ましい。さらには、第一の陶材の粘度が $8 \times 10^6 \sim 1.5 \times 10^7$ (cP)の範囲、且つ、第二の陶材の粘度が $3 \times 10^6 \sim 7 \times 10^6$ (cP)の範囲に設定することが好ましい。

[0054] 一方、貴金属その他の金属を基体とする場合には、第一の陶材は当該セラミックと熱膨張係数が近似するセラミック体を形成する材料(組成)であることが好ましい。そして、第一の陶材の粘度は $1.3 \times 10^7 \sim 5 \times 10^7$ (cP)の範囲、且つ、第二の陶材の粘度は $1 \times 10^6 \sim 1.2 \times 10^7$ (cP)の範囲に設定することが好ましい。さらには、第一の陶材の粘度が $1.3 \times 10^7 \sim 3 \times 10^7$ (cP)の範囲、且つ、第二の陶材の粘度が $5 \times 10^6 \sim 1.2 \times 10^7$ (cP)の範囲に設定することが好ましい。

[0055] 第二の陶材の使用(鑄込み)時の形態は特に限定されない。例えば、前記のような組成を有するガラス組成物(結晶化ガラスであり得る)から成るインゴットを好適に用いることができる。かかるガラスインゴットは、従来公知のいずれの手段、例えば目的のガラス組成物の各成分を構成するセラミック原料を粉砕・混合した後に、加熱溶解して所望の大きさの型枠に充填し、冷却することによって得ることができる。

或いは、セラミック粉末を主体とする粉末形態の陶材であってもよい。

[0056] 第二の陶材を鑄型に鑄込む方法としては、加熱下に陶材を軟化させ、これをプレスする方法が挙げられる。この方法は、前記ガラスインゴットを使用する方法として好適である。材料を軟化させるのに適当な加熱時間は、通常、5分～3時間程度である。10分～1時間であり得る。プレスは、0.1～5(MPa)程度でよく、典型的には0.1～1(MPa)の圧で行い得る。加熱温度は陶材に含まれるセラミックが軟化可能な温度であればよく、通常、400～1500(°C)の範囲に設定され得る。典型的には600～1300(°C)、好ましくは800～1200(°C)程度である。

[0057] 鑄込み温度は、歯科分野において従来公知の鑄込み法において、材料に応じて適宜採用される温度範囲であればよく、使用する第二の陶材の組成、形成する鑄込

みコート層の形状等に応じて適宜決定され得る。通常、600ー1500(°C)の範囲内に設定され、典型的には800ー1300(°C)、好ましくは900ー1200(°C)程度である。

また、第二の陶材の鑄込みが完了すれば直ちに冷却を開始してもよいが、コート層の成形性を高めるためには、鑄込み完了後も鑄込み温度域にて所定時間(例えば5分ー1時間、好ましくは5ー30分程度)保持しておくことが好ましい。

- [0058] 鑄込みコート層は、所望の色合いや透明性を実現するために、下地コート層のいずれの表面部分に形成してもよく、例えば、下地コート層の表面全体を被覆するように形成してもよく、その表面の一部に形成してもよい。下地コート層の色合いと合わせて、より天然歯に近い外観を得るためには、下地コート層の表面全体を被覆するように形成することが好ましい。

鑄込みコート層の形状や厚さは歯科用補綴物の内容に応じて異なり得るものであり、所望の色合いや透明性を実現するために適宜決定される。例えば、目的の補綴物がクラウンの場合、典型的には、その厚さは最も厚い部分の厚さにおいて1ー3(mm)程度であり得る。

- [0059] 鑄込み完了後、典型的には鑄型に装着したまま冷却し、形成された鑄込みコート層を基体ごと鑄型から取り出す。取り出す手段は特に限定されない。一般的な硬化性埋没材から形成された鑄型では、鑄型を壊して取り出すことができる。または、鑄型を開閉可能に形成しておいて、鑄型を開いて取り出すことも可能である。

- [0060] 鑄込みコート層を形成した表面上に、さらに審美性を向上するために他の一つ又は二つ以上のコート層を別途形成してもよい。かかる付加的なコート層は、前記のように陶材を筆により塗布(築盛)して形成してもよいし、前記のような鑄込み法によっても形成してもよい。鑄込み法の場合には、前記製造方法と同様、最初に形成した鑄込みコート層(下地コート層と見立てることができる。)を形成した第二の陶材よりも粘度の低い陶材(第三の陶材)を使用して付加的なコート層を形成することが好ましい。

- [0061] 次に、第2発明のキットについて説明する。ここで開示されるキットに含まれる第一の原料及び第二の原料は、前記製造方法において説明したような粘度差を有する第一の陶材及び第二の陶材をそれぞれ調製可能に構成されていればよい。

キットに含まれる第一の原料は、前記製造方法において説明した第一の陶材の主

体となるセラミックを主成分とする。典型的にはかかるセラミックを粉末形状で含む。所望により、他の添加剤(例えば顔料)を含み得る。また、キットは、スラリー(又はペースト)状の陶材を調製するための適当な分散媒(水等)をセラミック粉末とは別に或いはセラミック粉末と混合した状態で含み得る。前記製造方法において説明したいずれかの形態の第一の陶材をそのまま第一の原料として含むこともできる。

- [0062] 他方、第2発明のキットに含まれる第二の原料は、前記製造方法において説明した第二の陶材の主体となるセラミックを主成分とする。典型的にはかかるセラミックを粉末形状で含む。所望により、他の添加剤(例えば顔料)を含み得る。

或いは、キットには、第二の原料として、第二の陶材の主体となるセラミックから成るインゴットを含み得る。前記製造方法において説明したいずれかの形態の第二の陶材をそのまま第二の原料として含むこともできる。

- [0063] また、前記第3発明において、好適には、前記第1セラミック層は、前記第2工程における前記第2セラミック層を生成するための加熱処理温度においてその第2セラミック層よりも高粘度である。すなわち、前記第1陶材はそれから生成されるセラミック層が、前記第2陶材からセラミック層を生成するための加熱処理温度において、その第2陶材から生成されるセラミック層よりも高粘度となるものである。すなわち、第1セラミック層、第2セラミック層、第1陶材、および第2陶材は、前記組成の範囲内においてこのような条件を満たすように選択されることが好ましい。上記加熱処理温度は、第1セラミック層および第2セラミック層の組成に応じて定められるものであるが、例えば、750〜1100(°C)の範囲内、一層好適には、950〜1050(°C)の範囲内の温度である。

- [0064] また、好適には、前記第2工程は、前記第1セラミック層の表面によって内壁面の一部が構成された所定の空隙内に所定の流動性材料を充填することにより前記第2セラミック層を形成するものである。すなわち、第2工程は、第1セラミック層上に流動性材料すなわち第2陶材を鋳込み或いは射出成形することにより、第2セラミック層を形成するものである。第2工程は、粉末状態の陶材を所定の溶媒と練和して前記フレームの表面上に筆等の器具で築盛する方法で行うこともできるが、第3発明の製造方法および第4発明の歯科用陶材セットは、このような空隙内に充填する製造方法に特に好適に適用される。このような製造方法では、高い形状精度および厚み精度でセラミ

ック層を設けることができるが、空隙内の全体に第2陶材を行き渡らせることを目的として、第2陶材が第1セラミック層に比較的強い力で押し付けられる。そのため、その第1セラミック層よりも第2セラミック層の同一温度における粘性が低くなるように定められた効果が築盛の場合に比較して一層顕著になる。

[0065] また、好適には、前記第2工程は、加熱されることにより流動性が高められた前記流動性材料を前記空隙内に充填するものである。このようにすれば、流動性材料すなわち第2陶材は充填するに際して加熱されることにより流動性を高められることから、予め形成された第1セラミック層も高温に加熱されることになるため、第2工程の実施中の温度における第2セラミック層(すなわち第2陶材)の粘性が第1セラミック層の粘性よりも十分に低くなるようにそれらの組成が定められた効果が一層顕著になる。

[0066] なお、上記のように第2陶材を空隙内に充填するに際しては、例えば、前記第2組成を有するインゴットを空隙の開口から挿入し、加熱して軟化させつつ加圧して押し込む方法が好適であるが、例えば、粉末の形態のものを開口から充填してもよい。インゴットによる場合には、第2陶材を軟化させるのに適当な加熱時間は、例えば5分～3時間程度の範囲内、一層好適には10分～1時間の範囲内である。押し込む際の加圧力は、0.1～5(MPa)の範囲内、一層好適には、1(MPa)以下である。加熱温度は第2陶材が十分に軟化させられる温度であればよく、例えば、750～1100(°C)の範囲内、一層好適には、950～1050(°C)の範囲内である。また、インゴットは、公知の適宜の方法で製造することができ、例えば、目的の組成となるように用意した原料を粉砕・混合した後に、加熱溶融して所望の大きさの型枠に充填し、冷却することによって得ることができる。

[0067] また、好適には、前記第1工程は、前記フレームの表面によって内壁面の一部が構成された所定の空隙内に所定の流動性材料を充填することにより前記第1セラミック層を形成するものである。すなわち、第2セラミック層に加えて第1セラミック層も鋳込み或いは射出成形によって形成することができる。

[0068] 但し、前記第1セラミック層は、上記のような鋳込み或いは射出成形に限られず、前記下地コート層と同様に、公知の種々の方法のうちから選択した適宜の方法で形成し得る。

- [0069] また、第1セラミック層の厚さ寸法は、補綴物に要求される形状や色調等に応じて適宜定められるものであるが、クラウン、ブリッジ等の義歯の場合、フレーム上に厚さ0.01〜0.3(mm)程度の範囲内、例えば0.2(mm)程度である。
- [0070] 一方、第2セラミック層の厚さ寸法も所望の色調や透明性を実現するために適宜定められるものであるが、例えば、クラウン、ブリッジ等の義歯の場合、0.8〜1.5(mm)程度の範囲内、例えば1.0(mm)程度の厚さ寸法が好適である。
- [0071] なお、前記第2工程は、前記第1セラミック層の少なくとも一部の表面に焼却除去可能な材料から成る所定形状の模型層を形成する工程と、所定の鋳型構成材料中に前記模型層を埋没させる工程と、前記鋳型構成材料を硬化させた後、前記模型層を焼却除去することにより前記模型層に対応する前記空隙が設けられた鋳型を形成する工程とを含むものである。上記鋳型構成材料は、例えば埋没材と呼ばれる燐酸塩系、石膏系、エチルシリケート系、アルミナセメント系材料等から構成され、常温で硬化するものが特に好ましい。これらの工程により鋳型を製造し、これを用いて第2セラミック層を形成すると、前記模型層に対応する寸法および形状の空隙を有する鋳型を形成することができる。上記模型層は、焼却除去可能な材料によって構成されることが必要であり、成形性に優れていることが好ましい。
- [0072] また、好適には、前記第1セラミック層および前記第2セラミック層すなわち前記第1陶材および前記第2陶材は、それぞれ前記第1組成および前記第2組成の構成成分と、色調を調整するための副成分と、不可避不純物とから成るものである。すなわち、本発明のセラミック層および陶材は、主成分の他に色調を調整するための副成分を含む物であっても良い。なお、不可避不純物としては、例えば微量の Fe_2O_3 が挙げられる。
- [0073] また、好適には、前記副成分は、顔料、蛍光材、および乳濁剤の少なくとも一種である。乳濁剤としては、例えば、 ZrO_2 、 SnO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 CeO_2 等が挙げられる。
- [0074] また、好適には、前記第1セラミック層および前記第2セラミック層は、それぞれ25乃至500(°C)の温度範囲において 9.1×10^{-6} 乃至 10.3×10^{-6} (/°C)の範囲内の熱膨張係数を有するものである。このようにすれば、ジルコニアの熱膨張係数が前述したように 10×10^{-6} (/°C)程度であることから、セラミック層およびフレームの破損が好適に抑制さ

れる。

- [0075] また、好適には、前記第2セラミック層は、前記第1セラミック層よりも透明度が高くなるように、それらの副成分が定められる。これにより、少なくとも二つの第1セラミック層および第2セラミック層(装飾層)から成る審美性に優れる外装部を有する歯科用補綴物が得られる。また、必要に応じて更に陶材を第2セラミック層表面の一部或いは全部に築盛することにより、より天然歯に近い、審美性に優れた歯科用補綴物を得ることもできる。このような更に付加される陶材は、築盛によって形成してもよく、鑄込みにより形成しても良い。鑄込みによって形成する場合には、第2セラミック層よりも更に同一温度における粘性が低い材料を選択することが好ましい。
- [0076] また、好適には、前記第1工程および前記第2工程は、前記フレーム上または前記第1セラミック層上に第1セラミック層および第2セラミック層をそれぞれ形成するに際して、加熱処理或いは焼成処理を施すものである。すなわち、塗布或いは鑄込み等によって表面に設けられた後、加熱されることによってフレーム或いは下側に設けられたセラミック層との結合力を高められる。この加熱処理は、例えば第1陶材および第2陶材が樹脂や溶剤等の有機物を混合した状態で用いられる場合には、これら有機物を焼失させる工程でもある。
- [0077] なお、加熱処理温度は、第1セラミック層および第2セラミック層の各々の組成に応じて適宜定められるものであるが、好適には、何れも950〜1100(°C)の範囲内、一層好適には、1000〜1050(°C)の範囲内である。処理雰囲気は特に限定されないが、例えば大気中もしくは減圧下である。
- [0078] また、好適には、前記第1陶材および前記第2陶材は、例えば1000〜1500(°C)の範囲内のガラス熔融温度で酸化物を生成する化合物を混合し、例えば大気中(例えば1000(°C)以上)で加熱熔融させた後、冷却して回収し、これを更に粉砕して、例えば800〜1100(°C)の範囲内の温度で、30〜60分程度の時間だけ熱処理を施してリユースサイト結晶を適量析出させ、顔料、蛍光材を添加して更に混合し、粉砕することによって製造される。上記混合・粉砕工程には、ボールミル、石川式播潰機、遊星ミル等が好適に用いられる。
- [0079] 上記のような原料合成において、陶材を構成する各元素の供給源としては、以下の

ようなものが挙げられる。例えば、Si、Al、K、Na源としてカリ長石、Si源として SiO_2 、Al源として Al_2O_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、Li源として Li_2CO_3 、 LiOH 、Na源として Na_2CO_3 、 NaOH 、K源として K_2CO_3 、 KOH 、Mg源として MgO 、 MgCO_3 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、Ca源として CaCO_3 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、Sb源として Sb_2O_3 、Ce源として CeO_2 、B源として H_3BO_3 等である。供給源はこれらに限られず、前記組成を構成し得るものであれば適宜用いられる。

- [0080] また、好適には、前記第1セラミック層および前記第2セラミック層は、リューサイト結晶を含むものである。このようにすれば、これらの靱性が一層高められると共に、熱膨張率の調節が容易になる。好適には、リューサイト結晶は、2〜65(質量%)の範囲内の割合で含まれる。

図面の簡単な説明

- [0081] [図1]本発明の一実施例の歯冠の製造方法の一段階を説明するための模式図であって、歯冠の製造に用いられるフレームの断面を示す図である。
- [図2]図1に続く段階を説明するための図であって、フレーム表面に下地層(下地コート層すなわち第1セラミック層)が形成された状態を示す図である。
- [図3]図2に続く段階を説明するための図であって、下地層表面に模型層が形成された状態を示す図である。
- [図4]図3に続く段階を説明するための図であって、下地層および模型層が形成されたフレームが台座に取り付けられた状態を示す図である。
- [図5]図4に続く段階を説明するための図であって、台座に鑄造用リングが設置され、この内側に歯科用埋没材が流し込まれた状態を示す図である。
- [図6]図5に続く段階を説明するための図であって、模型層が焼却除去されて当該模型層部分に空隙部を有する鑄型が作製された状態を示す図である。
- [図7]図6に続く段階を説明するための図であって、下地層表面にコート層(鑄込みコート層すなわち第2セラミック層)が形成された歯冠を示す図である。
- [図8]本発明の他の実施例の補綴物を製造するために用いられるセラミック層の製造方法を説明する工程図である。
- [図9]本発明の更に他の実施例のブリッジの製造方法の一段階を説明するための模式図であって、欠損歯の様子を示す図である。

[図10]図9に続く段階を説明するための図であって、ブリッジを装着するための支台歯を形成した段階を示す図である。

[図11]図10に続く段階を説明するための図であって、補綴位置に合わせて作成したフレームを示す図である。

[図12]図11に続く段階を説明するための図であって、フレーム表面に第1セラミック層を形成した段階を示す図である。

[図13]図12に続く段階を説明するための図であって、下地層の上に模型層が形成され且つフォーマに植立された状態を示す図である。

[図14]図13に続く段階を説明するための図であって、コート層が形成された状態を示す図である。

[図15]図14におけるXV-XV視断面において、ブリッジのポンティックの断面を示す図である。

符号の説明

[0082] 10:フレーム、12:表面、14:第1セラミック層(下地層、下地コート層)、16:表面、18:空隙部、20:模型層、22:ピン、24:陶材導入路、26:台座、28:铸造用リング、30:歯科用埋没材、32:鑄型、34:セラミック保持部、36:第2セラミック層(コート層、鑄込みコート層)、38:歯冠(歯科用補綴物)、40:上顎、42:欠損歯、44, 46:歯、48, 50:支台歯、52:フレーム、54, 56, 58:コアエレメント、60:第1セラミック層、62:模型層、64:フォーマ、66:第2セラミック層、68:ブリッジ、70:ポンティック、

発明を実施するための最良の形態

[0083] 以下、本発明の一実施例を図面を参照して詳細に説明する。なお、以下の実施例において図は適宜簡略化或いは変形されており、各部の寸法比および形状等は必ずしも正確に描かれていない。また、以下の実施例は、本発明をかかる実施例に示すものに限定することを意図したものではない。

[0084] <実施例1>

図1〜図7は、第1発明および第2発明の一実施例の歯科用補綴物の一例である歯冠(クラウン)38の製造方法を説明する模式図である。歯冠38は、例えば成人の上顎前歯に装着されるものである。なお、本発明は、この他の全ての歯にも適用され得

る。図1において、別途製造されたジルコニア製のフレーム(単冠フレーム)10が用意される。このジルコニア製フレーム10は、従来公知の手段、例えば石膏による歯型の型取りとジルコニアの鋳込み等により製造されたものである。

まず、上記ジルコニア製フレーム10の表面12に、第一の陶材を筆で0.1(mm)程度の厚みで均一に塗布(築盛)した。ここで使用した第一の陶材は、下記の表1に示す組成のセラミック粉末を含み、このセラミック粉末の合計100質量部に対して、100質量部のプロピレングリコール水溶液を混合して調製したスラリーである。

築盛後、これを1050(°C)にて焼成し、図2に示すようにフレーム10の表面12の全体に下地コート層14を形成した。

[0085] [表1]

		第一の陶材	第二の陶材
原料組成 (質量%)	SiO ₂	68.7	65.0
	Al ₂ O ₃	14.0	16.0
	K ₂ O	9.0	10.0
	Na ₂ O	5.0	5.0
	Li ₂ O	0.3	0.3
	ZrO ₂	3.0	—
	B ₂ O ₃	—	1.0
	CaO	—	1.0
	CeO ₂	—	0.7
	MgO	—	1.0
鋳込み温度における粘度		9 × 10 ⁶ (cP)	5.5 × 10 ⁶ (cP)

[0086] 次いで、図3に示すように、得られた下地コート層14の表面16に、歯科用ワックス(例えばGC社製品「ブルーインレーワックス」)を用いて所望する歯冠形状の模型層20を形成した。

これに図4に示すようにスプルー線(例えばGC社製品「レディーキャスティングワックス R20」)と呼ばれるピン22をつけ、台座26に移した。さらに図5に示すように、台座26に典型的には金属製又はゴム製の鋳造用リング28を設置し、この内側に常温硬化性の歯科用埋没材30(例えばデグサデンタル社製品「セルゴフィットスピード」)を流し込み、模型層20をフレーム10ごと埋没した。

歯科用埋没材30が硬化した後、ピン22及び台座26を取り除き、内部にフレーム10が装着された状態の埋没材30から成る硬化体を電気炉中に移した。そして炉内を850(°C)に加熱し、その温度で1時間保持した。これによって、図6に示すように、模型層20が焼却除去され、当該模型層部分が空隙部18となった鑄型32を作製した。

[0087] 次いで、第二の陶材として、表1に示す組成の、加熱処理によって結晶化させたガラス組成物(粉末)を、金型中に設置してプランジャーによってプレスした後、加熱し、徐冷して円柱状に予備形成した。

このガラスインゴットを鑄型32に押し込むプランジャー(図示せず)と共に、鑄型32のセラミックス保持部(台座のあった部分)34に装着し、これを高温プレス炉(イボクラ株式会社製、型式:EP500)中にセットした。かかるプレス炉を1050(°C)に加熱し、当該温度で20分間保持した後、軟化したインゴット(即ち第二の陶材)を図示しないプランジャーによって約0.5(MPa)の圧力で鑄型32方向にプレスした。これにより、陶材導入路24(即ちピン22のあった部分)から熔融状態の第二の陶材が鑄型内に注入され、空隙部18に充填された。

この時点即ち鑄込み温度(1050(°C))における第一の陶材及び第二の陶材の粘度は、表1に示す通りである。尚、本実施例中において粘度の測定は、ニューマンテック社製の高温平行板粘度測定装置(型式:PPVM-1350)により行った。

[0088] 第二の陶材が鑄型32内の空隙部18に充填された後、更に10分間、1050(°C)に保持し、次いで冷却した。冷却完了後、鑄型32を壊して歯冠(クラウン)38を取り出した。以上の処理によって、図7に示すような下地コート層14の表面16に鑄込みコート層36が形成された歯冠(クラウン)38を得た。

得られた歯冠38を切断して目視にて断面を観察した。その結果、下地コート層14の移動や変形は認められず、ほぼ設計どおりの厚みを維持しつつフレーム10全体を覆っていた。また、歯冠38は天然歯に近い外観を有していた。

[0089] <実施例2-10>

これら実施例では、第二の陶材として表2に示す組成のセラミック粉末を用い、鑄込み時におけるそれらの粘度が表2に示す通りであった以外は、実施例1と同様にして同形状の歯冠(クラウン)を製造した。なお、表2において粘度は鑄込み時における値

である。

[0090] [表2]

No.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Li ₂ O	B ₂ O ₃	CaO	CeO ₂	MgO	Sb ₂ O ₃	ZrO ₂	粘度(cP)
2	64.3	15.8	9.9	5.9	0.3	0.1	1.0	0.7	1.0	1.0	—	4.5 × 10 ⁶
3	62.6	17.8	9.7	4.9	0.3	1.0	1.0	0.7	1.0	1.0	—	5.0 × 10 ⁶
4	63.9	15.8	9.9	4.9	0.3	1.0	1.0	0.7	1.0	1.0	0.5	5.3 × 10 ⁶
5	64.7	16.0	10.0	5.0	0.3	1.0	1.0	—	1.0	1.0	—	5.4 × 10 ⁶
6	64.3	16.2	10.6	4.8	0.2	0.8	1.2	0.8	0.1	1.0	—	6.3 × 10 ⁶
7	65.4	15.2	10.5	4.8	0.4	0.8	1.0	0.8	0.1	1.0	—	6.4 × 10 ⁶
8	66.7	16.0	9.0	4.5	0.3	1.0	1.5	—	1.0	1.0	—	7.2 × 10 ⁶
9	66.0	15.9	10.0	4.5	0.1	0.8	0.7	0.8	0.2	1.0	—	7.5 × 10 ⁶
10	66.6	16.4	9.2	4.1	0.1	0.8	0.5	0.8	0.5	1.0	—	8.5 × 10 ⁶

(各実施例で使用した第二の陶材の組成を示す:(質量%))

[0091] 表2から明らかなように、全ての実施例で、鑄込み温度において、下地コート層を形成する第一の陶材の粘度(9×10^6 (cP))が鑄込みコート層を形成する第二の陶材の粘度($4.5 \sim 8.5 \times 10^6$ (cP))よりも高かった。このため、実施例1と同様、鑄込み後の下地コート層に目立った移動及び変形は認められず、フレーム全体をほぼ均一な厚みで覆っていた。また、得られた歯冠は、天然歯に近い外観を有していた。

特に、実施例2、3、4及び5は、下地コート層を形成する第一の陶材の粘度(9×10^6 (cP))が鑄込みコート層を形成する第二の陶材の粘度($5 \sim 6 \times 10^6$ (cP))よりも1.5倍以上高いことから、下地コート層の移動及び変形が全く認められなかった。また、天然歯同様の優れた外観を有していた。

[0092] <実施例11>

本実施例では、基体として金属製フレームを用いた。金属製のフレームの組成は、78(質量%)のAu、7.1(質量%)のPt、9.8(質量%)のPd、2.4(質量%)のAg及び不可避免の不純物から構成される。

また、本実施例では、第一の陶材として表1に示す組成に代えて、表3に示す組成のセラミック粉末を含むこと、及び下地コート層の焼成温度を980(°C)としたこと以外は、実施例1と同様にして下地コート層を形成した。

[0093] [表3]

		第一の陶材	第二の陶材
原料組成 (質量%)	SiO ₂	47.7	64.5
	Al ₂ O ₃	14.0	14.3
	K ₂ O	10.0	10.0
	Na ₂ O	6.0	9.0
	Li ₂ O	0.3	0.3
	ZrO ₂	—	0.5
	CaO	1.0	1.0
	MgO	1.0	0.4
	SnO ₂	20.0	—
鑄込み温度における粘度		1.5×10^7 (cP)	1×10^7 (cP)

[0094] 次いで、第二の陶材として表1に示す組成のセラミック粉末に代えて、表3に示す組成のセラミック粉末を用いたこと、さらに鑄込み温度を960(°C)、及び20分間の保持時間を15分間に変更したこと以外は、実施例1と同様にして鑄込みコート層を形成した。尚、鑄込み温度における第一の陶材及び第二の陶材の粘度は、表3に示す通りである。

得られた歯冠を切断して目視にて断面を観察した。この結果、鑄込み温度において下地コート層を形成する第一の陶材の粘度(1.5×10^7 (cP))が鑄込みコート層を形成する第二の陶材の粘度(1×10^7 (cP))の1.5倍高いことから、下地コート層の移動及び変形が全く認められなかった。また、天然歯同様の優れた外観を有していた。

[0095] <実施例12～19>

これら実施例では、第二の陶材として表4に示す組成のセラミック粉末を用い、鑄込み時におけるそれらの粘度が表4に示す通りであった以外は、実施例11と同様にし歯冠を製造した。なお、表4において粘度は鑄込み時における値である。

[0096] [表4]

No.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Li ₂ O	B ₂ O ₃	CaO	ZrO ₂	MgO	Sb ₂ O ₃	粘度(cP)
12	62.6	13.9	9.7	11.7	0.2	—	1.0	0.5	0.4	—	0.6×10^7
13	64.5	14.6	9.6	9.2	0.4	—	0.8	—	0.1	0.8	1.18×10^7
14	64.5	14.3	10.0	8.5	0.3	0.5	1.0	0.5	0.4	—	1.2×10^7
15	64.9	14.6	8.6	8.5	0.4	—	2.1	—	0.1	0.8	1.25×10^7
16	64.4	14.3	9.6	9.1	0.4	—	0.8	0.5	0.1	0.8	1.26×10^7
17	64.8	14.6	8.7	9.7	0.4	—	0.8	—	0.1	0.9	1.27×10^7
18	64.8	14.6	9.4	9.8	0.4	—	0.1	—	0.1	0.8	1.30×10^7
19	66.9	15.5	7.2	8.0	1.0	—	0.7	—	0.1	0.6	1.48×10^7

(各実施例で使用した第二の陶材の組成を示す:(質量%))

[0097] 表4から、全ての実施例で、鑄込み温度において、下地コート層を形成する第一の陶材の粘度(1.5×10^7 (cP))が鑄込みコート層を形成する第二の陶材の粘度($0.6 \sim 1.48 \times 10^7$ (cP))よりも高いために、下地コート層は移動、変形が少なく、フレーム全体を均一な厚みで覆っていた。また、得られた歯冠は、天然歯に近い外観を有していた。特に、実施例12における歯冠は、下地コート層を形成する第一の陶材の粘度(1.5×10^7 (cP))が鑄込みコート層を形成する第二の陶材の粘度(0.6×10^7 (cP))の2倍以上高いために、下地コート層の移動、変形防止効果が高く、天然歯に近い優れた外観を有していた。

[0098] <比較例1>

第一の陶材のセラミック粉末の組成を表5に示す組成に変更し、この第一の陶材の1050(°C)での鑄込み時における粘度が表5に示す粘度であったこと以外は、実施例1と同様にして歯冠を製造した。

[0099] [表5]

第一の陶材	
原料組成 (質量%)	SiO ₂ 65.7
	Al ₂ O ₃ 11.0
	K ₂ O 8.0
	Na ₂ O 7.0
	Li ₂ O 0.3
	ZrO ₂ 5.0
	CaO 1.0
	B ₂ O ₃ 1.0
	CeO ₂ 1.0
鋳込み温度における粘度 $1 \times 10^6(\text{cP})$	

[0100] 得られた歯冠を切断して目視にて断面を観察した。この結果、鋳込み温度において、下地コート層を形成する第一の陶材の粘度($1 \times 10^6(\text{cP})$)が鋳込みコート層を形成する第二の陶材の粘度($5.5 \times 10^6(\text{cP})$)よりも小さかったために、下地コート層は鋳込んだ第二の陶材と共に移動し、フレーム開口部(マージン部)に露出してしまった。また、下地コート層の厚みがマージン部に近づくほど厚くなってしまったため、色むらも発生した。

[0101] <比較例2>

第一の陶材のセラミック粉末の組成を表6に示す組成に変更し、この第一の陶材の960(°C)での鋳込み時における粘度が表6に示す粘度であったこと以外は、実施例2と同様にして歯冠を製造した。

[0102] [表6]

第一の陶材	
原料組成 (質量%)	SiO ₂ 45.7
	Al ₂ O ₃ 13.0
	CaO 1.0
	K ₂ O 10.0
	Na ₂ O 10.0
	Li ₂ O 0.3
	SnO ₂ 20.0
鋳込み温度における粘度 $1 \times 10^6(\text{cP})$	

[0103] 得られた歯冠を切断して目視にて断面を観察した。この結果、鑄込み温度において、下地コート層を形成する第一の陶材の粘度(1×10^6 (cP))が鑄込みコート層を形成する第二の陶材の粘度(1×10^7 (cP))よりも小さかったために、下地コート層は鑄込んだ第二の陶材と共に移動し、フレーム開口部(マージン部)に露出してしまった。また、下地コート層の厚みがマージン部に近づくほど厚くなってしまったため、色むらも発生した。

[0104] <実施例20>

次に、本発明の第3発明および第4発明に係る実施例を説明する。なお、この実施例において製造する歯冠38は前記図1〜図7に示されるものと同様であるため、これら図1〜図7を参照して相違点を中心に説明する。

[0105] 本実施例では、前記第一の陶材に代えて、例えば下記の表7に示す第1陶材を用意し、前記ジルコニア製フレーム10の表面12に、筆で0.2(mm)程度の厚みで均一に塗布(築盛)した。第1陶材は、以下の表7に示す組成のセラミック粉末を含み、このセラミック粉末の合計100(重量部)に対して、100(重量部)のプロピレングリコール水溶液を混合して調製したスラリーである。築盛後、これを1050(°C)程度の温度で焼成し、図2に示すようにフレーム10の表面12の全体に第1セラミック層(すなわち下地コート層)14を形成した。

[0106] [表7]

		第1陶材	第2陶材
原料組成 (質量%)	SiO ₂	67.5	64.2
	Al ₂ O ₃	15.9	15.9
	Li ₂ O	0.1	0.1
	Na ₂ O	4.8	4.7
	K ₂ O	10.0	10.0
	CaO	0.3	0.7
	MgO	0.2	0.7
	Sb ₂ O ₃	0.2	1.0
	CeO ₂	0	0.7
	B ₂ O ₃	0	1.2
	ZrO ₂	1.0	0
	熱膨張係数(/°C)	9.8×10^{-6}	9.6×10^{-6}

- [0107] なお、上記第1陶材は、例えば、図8に示される製造工程に従って合成されたものである。すなわち、秤量工程R1において、例えば1000〜1500(°C)の範囲内のガラス溶融温度で酸化物を生成する化合物を秤量し、混合工程R2において、ボールミル或いは石川式播潰機等を用いて混合する。次いで、加熱溶融工程R3において、例えば大気中(例えば1000(°C)以上)で加熱溶融させた後、冷却回収工程R4においてこれを冷却して回収する。次いで、粉砕工程R5において、これをボールミルや遊星ミル等を用いて更に粉砕する。次いで、熱処理工程R6において、粉砕した原料を例えば800〜1100(°C)の範囲内の温度で、30〜60分程度の時間だけ熱処理を施す。これにより、リューサイト結晶が析出されるので、これを制御することによって熱膨張係数の調節が可能である。次いで、顔料・蛍光材添加混合工程R7において、ボールミルや石川式播潰機等を用いて顔料および蛍光材を混合すると共に、続いて粉砕工程R8において粉砕することによって第1陶材が得られる。ここで用いる原料は、前述したような各元素の供給源となる種々のものから選ばれた適宜のものである。また、陶材には、上記主成分の他に、蛍光材や顔料が含まれている。
- [0108] 次いで、図3に示すように、得られた第1セラミック層14の表面16に模型層20を形成し、前記の実施例1等と同様に図4〜図6に従って鋳型32を作成した。なお、本実施例において、模型層20を焼却除去するための加熱温度は、例えば800(°C)である。
- [0109] 次いで、第2陶材として、前記表7に示す組成のガラス粉末を用意し、第1陶材と同様に結晶化させたガラス組成物(粉末)を合成し、更に、金型プレス装置等を用いて例えば直径10(mm)、高さ10(mm)程度の大きさの円柱状に成形し、例えば1050(°C)程度の温度で焼成処理を施し、徐冷することにより、円柱状のガラスインゴットを得た。このガラスインゴットを、前記実施例1等と同様に、鋳型32のセラミックス保持部34に装着して高温プレス炉にて加熱することにより軟化させ、溶融状態のインゴットすなわち第2陶材を鋳型内に注入して空隙部18に充填した。この充填時における第2陶材すなわち第2セラミック層(すなわちコート層)36の粘性は 1×10^7 (cP)程度であった。なお、同温度における第1セラミック層14の粘性は、 5×10^6 (cP)程度であり、これよりも十分に大きい値になっている。

- [0110] 上記のように第2陶材を注入して冷却し、冷却完了後、鋳型32を壊して歯冠(クラウン)38を取り出した。以上の処理によって、実施例1等と同様に、図7に示すような第1セラミック層14の表面16に第2セラミック層36が形成された歯冠(クラウン)38を得た。得られた歯冠38の表面を観察したところ、クラックは全く存在せず、所望の歯冠形状が得られたことが確かめられた。また、歯冠38は天然歯に近い外観を有していた。なお、通常は、第2セラミック層36の表面の一部または全体を覆う第3セラミック層が更に透明性の高い陶材で設けられることにより、天然歯に外観が一層近づけられるが、このようなものは必須ではなく、図7においてはこれが省略されている。
- [0111] 要するに、本実施例によれば、第1セラミック層14を形成するための第1陶材として、質量比で SiO_2 が67.5(%)、 Al_2O_3 が15.9(%)、 Li_2O が0.1(%)、 Na_2O が4.8(%)、 K_2O が10.0(%)、 CaO が0.3(%)、 MgO が0.2(%)、 Sb_2O_3 が0.2(%)、 ZrO_2 が1.0(%)の組成のものが用いられ、その上に第2セラミック層36を形成するための第2陶材として、質量比で SiO_2 が64.2(%)、 Al_2O_3 が15.9(%)、 Li_2O が0.1(%)、 Na_2O が4.7(%)、 K_2O が10.0(%)、 CaO が0.7(%)、 MgO が0.7(%)、 Sb_2O_3 が1.0(%)、 CeO_2 が0.7(%)、 B_2O_3 が1.2(%)の組成のものが用いられていることから、何れもジルコニア製フレーム10と同程度の熱膨張係数を有するので、熱処理の冷却過程でクラックの発生が抑制される。しかも、先に下側に形成される第1セラミック層14は、その上に形成される第2セラミック層36よりも同一温度における粘性が高いため、第2セラミック層36を固着形成する際に先に形成されている第1セラミック層14が軟化して流動或いは変形させられることが抑制される。
- [0112] なお、前記のようなガラスインゴットに代えて、第2陶材を粉末状態で用意し、第1陶材と同様にして第1セラミック層14の上に築盛し、例えば930(°C)程度の温度で焼成処理を施した。このような製造方法によっても、同様な歯冠38が得られ、その表面には何らクラックが存在せず、所望の歯冠形状が得られたことが確かめられた。
- [0113] <比較例3>
- 上記の第1陶材および第2陶材に代えて、従来の陶材を用いた試験結果を以下に説明する。
- [0114] まず、従来から金属フレームに用いられている下記表8の第3陶材および第4陶材

を用いて、ジルコニア製フレーム10上に順次に築盛、焼成処理を施した。焼成温度は、下地層となる第3陶材が960(°C)程度、コート層となる第4陶材が930(°C)程度である。冷却後、得られた歯冠の外観を観察したところ、セラミック層(すなわち下地層およびコート層)にクラックが入っていることが確かめられた。なお、陶材には、下記の主成分の他に蛍光材や顔料が含まれている。

[0115] [表8]

		第3陶材	第4陶材
原料組成 (質量%)	SiO ₂	52.2	65.6
	Al ₂ O ₃	11.6	14.6
	Li ₂ O	0.3	0.4
	Na ₂ O	7.5	9.3
	K ₂ O	7.1	8.8
	CaO	0.6	0.7
	MgO	0.5	0.6
	SnO ₂	20.2	0
熱膨張係数(°C)		12.3 × 10 ⁻⁶	12.3 × 10 ⁻⁶

[0116] <比較例4>

次に、従来からアルミナフレームに用いられている下記表9の第5陶材および第6陶材を用いて、上記の場合と同様にジルコニア製フレーム10上に順次に築盛、焼成処理を施した。焼成温度は、下地層となる第5陶材およびコート層となる第6陶材共に960(°C)程度である。冷却後、得られた歯冠の外観を観察したところ、フレーム10にクラックが入っていることが確かめられた。なお、この陶材にも、下記の主成分の他に蛍光材や顔料が含まれている。

[0117] [表9]

		第5陶材	第6陶材
原料組成 (質量%)	SiO ₂	74.0	75.3
	Al ₂ O ₃	8.6	9.5
	Li ₂ O	0.3	0.4
	Na ₂ O	5.7	6.3
	K ₂ O	5.0	5.5
	CaO	0.6	0.7
	MgO	0.5	0.5
	ZrO ₂	2.7	0
	CeO ₂	0	1.1
熱膨張係数(1/°C)		6.8 × 10 ⁻⁶	6.8 × 10 ⁻⁶

[0118] <実施例21>

次に、第3発明および第4発明の他の実施例を説明する。

前記の各実施例においては、本発明が単冠に適用された場合について説明したが、第3発明の製造方法によって製造される歯科用補綴物は高強度のジルコニア製フレーム10を用いたものであるので、臼歯を含むブリッジにも好適に適用される。

[0119] 図9～図15は、成人臼歯の一歯欠損を補綴するための3本ブリッジ68の製造方法を説明するための図である。図9は一本の歯が欠損した上顎40の要部を示したものであり、中央に一点鎖線で欠損歯42を示す。図10は、欠損歯42の両側の歯44, 46を削って支台歯48, 50を形成した段階を表している。続く工程では、形成した支台歯48, 50の外形よりも僅かに大きい内面形状を有するフレーム(三本ブリッジフレーム)52をジルコニアで作製する。図11は製造されたフレーム52の断面を表している。このフレーム52の製造は、支台歯48, 50を形成した上顎40の形状を測定し、セラミック・ブロックを削り出すCAD/CAM法等によって行われる。フレーム52は、支台歯48, 50に対応するコアエレメント(すなわち所謂コーピング部のフレーム)54, 56と、欠損歯42に対応するコアエレメント(すなわち所謂ポンティック部のフレーム)58とを連結したものである。

[0120] 次に、図12に示す段階では、前記の単冠の場合と同様にして、フレーム52の表面に第1セラミック層60を築盛する。第1セラミック層60は、図に示されるように、コアエレメント54, 56においてはその外側を覆い、コアエレメント58においては全表面を

覆うように設けられる。次いで、図13に示す段階では、この表面に歯44、46および欠損歯42の形状で模型層62をワックス等によって形成し、フォーマ64に植立する。模型層62の形成方法や、フォーマ64への植立方法は単冠の場合と同様である。これを前記の図5に示す場合と同様に周囲に鑄造用リングを配置して歯科用埋没材中に埋没して型取りし、模型層62すなわちワックスを焼失させてその模型層62に対応する空隙を形成した後(図6参照)、鑄型のその空隙内に第2セラミック層66を形成するための第2陶材を充填して鑄型から取り出すことにより、図14に示されるようなブリッジ68が得られる。製造されたブリッジ68のうち、中央に位置する欠損歯に対応する部分(ポンティック)70の断面(図14におけるXV-XV断面)を図15に示す。

[0121] このようにして製造されたブリッジ68は、第1セラミック層60、第2セラミック層66共に所期の形状および厚さ寸法を備えており、これらにも、フレーム52にも、クラックなどは全くみられなかった。また、天然歯に近い外観を有すると共に、臼歯として十分な強度および靱性を備えていた。なお、このようなブリッジ68においても、第2セラミック層66の表面の一部または全体に、それよりも透明性の高い第3セラミック層が必要に応じて設けられるが、これは必須ではなく、図14、図15においては省略した。

[0122] 以上、本発明を図面を参照して詳細に説明したが、本発明は更に別の態様でも実施でき、その主旨を逸脱しない範囲で種々変更を加え得るものである。

すなわち、これらは例示にすぎず、請求の範囲に記載された発明を限定するものではない。請求の範囲に記載の発明には、以上に例示した具体例を様々に変形、変更したものが含まれる。

また、本明細書に説明した技術要素は、単独であるいは各種の組み合わせによって技術的有用性を発揮するものであり、出願時請求項記載の組み合わせに限定されるものではない。また、本明細書に例示した技術は複数目的を同時に達成するものであり、そのうちの一つの目的を達成すること自体で技術的有用性を持つものである。

請求の範囲

- [1] 歯科用成形材料から構成された歯科用補綴物の基体を用意する工程と、
前記基体の少なくとも一部の表面に、セラミックを主体とする第一の陶材を用いて
下地コート層を形成する工程と、
前記基体を装着した鋳型であって、前記下地コート層の表面上に所定の空隙が設けられた鋳型を形成する工程と、
所定の鋳込み温度において、前記鋳型に前記第一の陶材とは異なる組成のセラミックを主体とする第二の陶材であって該鋳込み温度における粘度が前記第一の陶材よりも低いことを特徴とする第二の陶材を前記空隙に注入し、前記下地コート層の少なくとも一部の表面に鋳込みコート層を形成する工程と
を、含むことを特徴とする歯科用補綴物の製造方法。
- [2] 前記鋳型形成工程は、
前記下地コート層の少なくとも一部の表面に、焼却除去可能な材料から成る所定形状の模型層を形成する処理と、
前記鋳型を構成するマトリックス中に前記模型層を埋没させる処理と、
前記マトリックスを硬化させた後、前記模型層を焼却除去することにより前記模型層に対応する前記空隙が設けられた鋳型を形成する処理と
を、含むものである請求項1の歯科用補綴物の製造方法。
- [3] 前記基体は、金属製又はセラミック製のフレームである請求項1の歯科用補綴物の製造方法。
- [4] 前記鋳込み温度における粘度が前記第二の陶材の粘度の少なくとも1.5倍である陶材を前記第一の陶材として使用するものである請求項1の歯科用補綴物の製造方法。
- [5] 前記第一の陶材は、以下の含有率の酸化物：
- | | |
|-------------------------|-------------|
| SiO_2 | 40～75(質量%)； |
| Al_2O_3 | 10～20(質量%)； |
| K_2O | 5～15(質量%)； |
| Na_2O | 2～10(質量%)； |

Li_2O	0.1～2(質量%);
ZrO_2	0～7(質量%);
CaO	0～5(質量%);
MgO	0～5(質量%);及び
SnO_2	0～30(質量%);

から実質的に構成されたガラス組成物を主成分としており、

前記第二の陶材は、以下の含有率の酸化物:

SiO_2	60～70(質量%);
Al_2O_3	10～20(質量%);
K_2O	5～15(質量%);
Na_2O	3～15(質量%);
Li_2O	0.1～3(質量%);
ZrO_2	0～3(質量%);
CaO	0.1～5(質量%);
MgO	0.1～5(質量%);
B_2O_3	0～3(質量%);
CeO_2	0～3(質量%);及び
Sb_2O_3	0～7(質量%);

から実質的に構成されたガラス組成物を主成分とするものである請求項1の歯科用補綴物の製造方法。

[6] 前記鑄込み温度において、前記第一の陶材の粘度が $2 \times 10^6 \sim 5 \times 10^7$ (cP)の範囲内にあり、前記第二の陶材の粘度が $1 \times 10^6 \sim 3 \times 10^7$ (cP)の範囲内にある請求項1の歯科用補綴物の製造方法。

[7] 歯科用補綴物の基体の表面に少なくとも二層のコート層から成る外装部を形成するためのキットであって、

前記基体の表面に下地コート層を形成する第一の陶材を調製するためのセラミックを主体とする第一の原料と、

前記下地コート層の少なくとも一部の表面に鑄込みによりコート層を形成する第二

の陶材を調製するためのセラミックを主体とする第二の原料であって、所定の鋳込み温度における粘度が前記第一の原料から構成される第一の陶材の粘度よりも低いことを特徴とする第二の陶材を構成するように調製された第二の原料と、を含むキット。

- [8] 前記鋳込み温度における前記第一の陶材の粘度が前記第二の陶材の粘度の少なくとも1.5倍となるように、前記第一の原料及び第二の原料がそれぞれ調製されているものである請求項7のキット。

- [9] 前記第一の原料は、以下の含有率の酸化物：

SiO_2	40～75(質量%)；
Al_2O_3	10～20(質量%)；
K_2O	5～15(質量%)；
Na_2O	2～10(質量%)；
Li_2O	0.1～2(質量%)；
ZrO_2	0～7(質量%)；
CaO	0～5(質量%)；
MgO	0～5(質量%)；及び
SnO_2	0～30(質量%)；

から実質的に構成されたガラス組成物を主成分としており、

前記第二の原料のセラミックは、以下の含有率の酸化物：

SiO_2	60～70(質量%)；
Al_2O_3	10～20(質量%)；
K_2O	5～15(質量%)；
Na_2O	3～15(質量%)；
Li_2O	0.1～3(質量%)；
ZrO_2	0～3(質量%)；
CaO	0.1～5(質量%)；
MgO	0.1～5(質量%)；
B_2O_3	0～3(質量%)；
CeO_2	0～3(質量%)；及び

Sb_2O_3 0～7(質量%);

から実質的に構成されたガラス組成物を主成分とするものである請求項7のキット。

- [10] 前記鑄込み温度における前記第一の陶材の粘度が $2 \times 10^6 \sim 5 \times 10^7$ (cP)の範囲内となり、前記第二の陶材の粘度が $1 \times 10^6 \sim 3 \times 10^7$ (cP)の範囲内となるように、前記第一の原料及び第二の原料がそれぞれ調製されているものである請求項7のキット。

- [11] ジルコニア製フレームの表面に少なくとも二層のセラミック層を固着することにより歯科用補綴物を製造する方法であって、それらセラミック層の形成工程は、

66.0乃至72.0(質量%)の範囲内の SiO_2 、13.5乃至17.8(質量%)の範囲内の Al_2O_3 、0.05乃至0.31(質量%)の範囲内の Li_2O 、1.3乃至6.5(質量%)の範囲内の Na_2O 、8.7乃至12.5(質量%)の範囲内の K_2O 、0.1乃至0.5(質量%)の範囲内の CaO 、0.01乃至0.22(質量%)の範囲内の MgO 、0.1乃至0.6(質量%)の範囲内の Sb_2O_3 、0乃至3(質量%)の範囲内の CeO_2 、0乃至3(質量%)の範囲内の B_2O_3 、および0乃至3(質量%)の範囲内の SrO を主成分とした所定の第1組成の第1セラミック層を前記フレームの表面に固着形成する第1工程と、

63.0乃至69.0(質量%)の範囲内の SiO_2 、14.8乃至17.9(質量%)の範囲内の Al_2O_3 、0.02乃至0.28(質量%)の範囲内の Li_2O 、1.5乃至6.8(質量%)の範囲内の Na_2O 、8.0乃至14.0(質量%)の範囲内の K_2O 、0.2乃至1.5(質量%)の範囲内の CaO 、0.05乃至0.55(質量%)の範囲内の MgO 、0.2乃至2.2(質量%)の範囲内の Sb_2O_3 、0.1乃至3(質量%)の範囲内の CeO_2 、0.1乃至3(質量%)の範囲内の B_2O_3 、および0乃至3(質量%)の範囲内の SrO を主成分とした所定の第2組成の第2セラミック層を前記第1セラミック層の表面を覆って固着形成する第2工程と

を、含むことを特徴とする歯科用補綴物の製造方法。

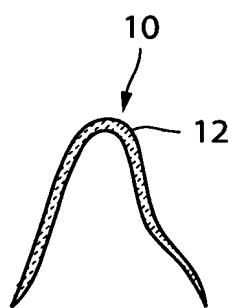
- [12] 前記第1セラミック層は、前記第2工程における前記第2セラミック層を生成するための加熱処理温度においてその第2セラミック層よりも高粘度である請求項11の歯科用補綴物の製造方法。

- [13] 前記第2工程は、前記第1セラミック層の表面によって内壁面の一部が構成された所定の空隙内に所定の流動性材料を充填することにより前記第2セラミック層を形成するものである請求項11の歯科用補綴物の製造方法。

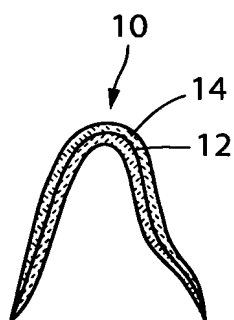
- [14] 前記第2工程は、加熱されることにより流動性が高められた前記流動性材料を前記空隙内に充填するものである請求項13の歯科用補綴物の製造方法。
- [15] 前記第1工程は、前記フレームの表面によって内壁面の一部が構成された所定の空隙内に所定の流動性材料を充填することにより前記第1セラミック層を形成するものである請求項13の歯科用補綴物の製造方法。
- [16] 前記第1セラミック層および前記第2セラミック層は、それぞれ25乃至500(°C)の温度範囲において 9.1×10^{-6} 乃至 10.3×10^{-6} (/°C)の範囲内の熱膨張係数を有するものである請求項11の歯科用補綴物の製造方法。
- [17] ジルコニア製フレームの表面に少なくとも二層のセラミック層を固着形成することにより歯科用補綴物を製造するために用いられるそれらセラミック層の各々を形成するための少なくとも二種の陶材から成る歯科用陶材セットであって、
酸化物換算で66.0乃至72.0(質量%)の範囲内の SiO_2 、13.5乃至17.8(質量%)の範囲内の Al_2O_3 、0.05乃至0.31(質量%)の範囲内の Li_2O 、1.3乃至6.5(質量%)の範囲内の Na_2O 、8.7乃至12.5(質量%)の範囲内の K_2O 、0.1乃至0.5(質量%)の範囲内の CaO 、0.01乃至0.22(質量%)の範囲内の MgO 、0.1乃至0.6(質量%)の範囲内の Sb_2O_3 、0乃至3(質量%)の範囲内の CeO_2 、0乃至3(質量%)の範囲内の B_2O_3 、および0乃至3(質量%)の範囲内の SrO を主成分とする所定の第1組成となる第1陶材と、
酸化物換算で63.0乃至69.0(質量%)の範囲内の SiO_2 、14.8乃至17.9(質量%)の範囲内の Al_2O_3 、0.02乃至0.28(質量%)の範囲内の Li_2O 、1.5乃至6.8(質量%)の範囲内の Na_2O 、8.0乃至14.0(質量%)の範囲内の K_2O 、0.2乃至1.5(質量%)の範囲内の CaO 、0.05乃至0.55(質量%)の範囲内の MgO 、0.2乃至2.2(質量%)の範囲内の Sb_2O_3 、0.1乃至3(質量%)の範囲内の CeO_2 、0.1乃至3(質量%)の範囲内の B_2O_3 、および0乃至3(質量%)の範囲内の SrO を主成分とする所定の第2組成となる第2陶材と
を、含むことを特徴とする歯科用陶材セット。
- [18] 前記第1陶材および前記第2陶材は、それぞれ焼成後に25乃至500(°C)の温度範囲において 9.1×10^{-6} 乃至 10.3×10^{-6} (/°C)の範囲内の熱膨張係数を有するものである請求項17の歯科用陶材セット。
- [19] 前記第1陶材および前記第2陶材は、所定のガラス熔融温度で酸化物を生成する

化合物を混合して加熱溶融させ、粉碎後、所定温度で熱処理を施してリューサイト結晶を析出させ、顔料、蛍光材を添加して粉碎することによって製造されたものである請求項17の歯科用陶材セット。

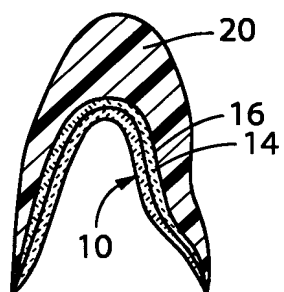
[図1]



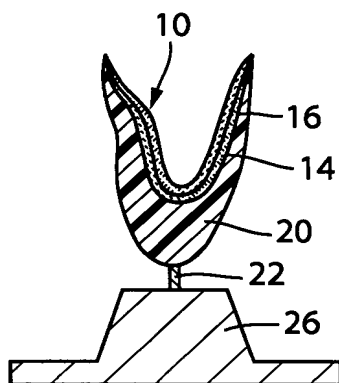
[図2]



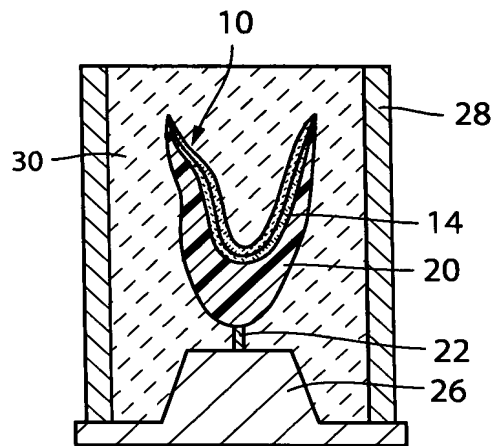
[図3]



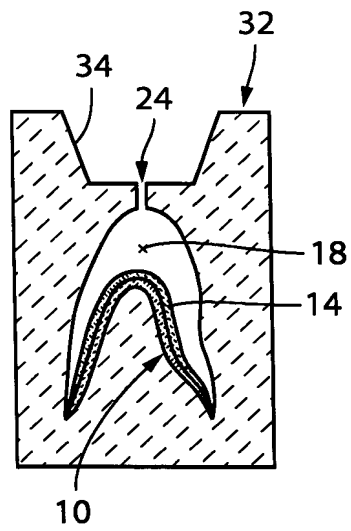
[図4]



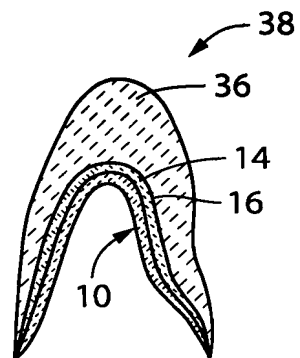
[図5]



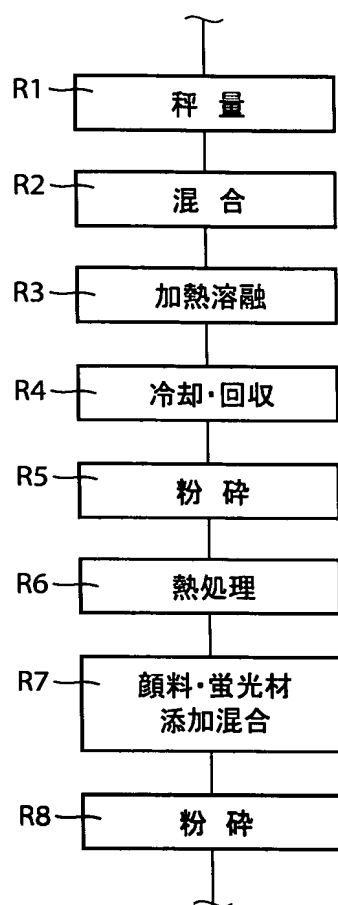
[図6]



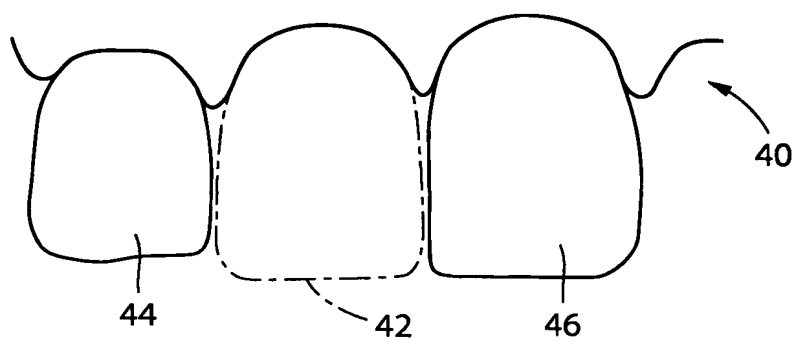
[図7]



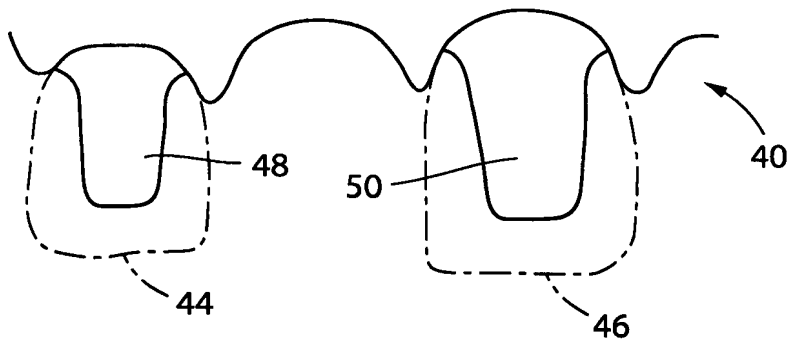
[図8]



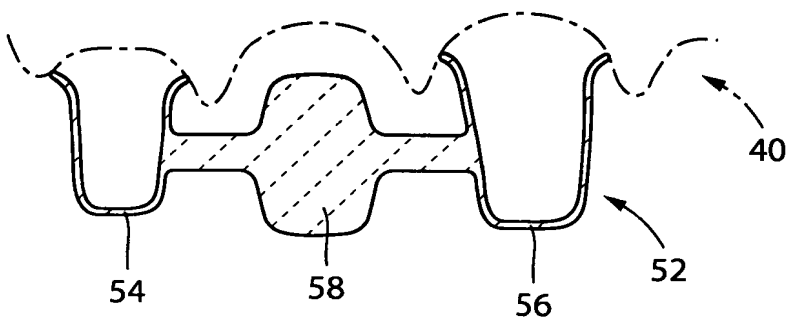
[図9]



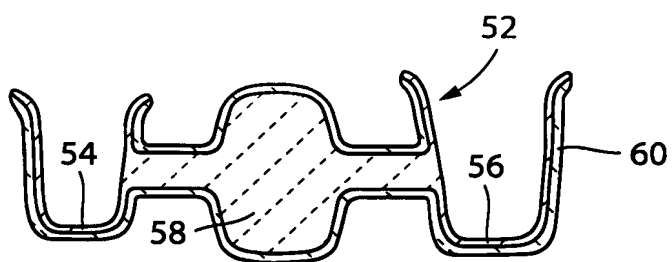
[図10]



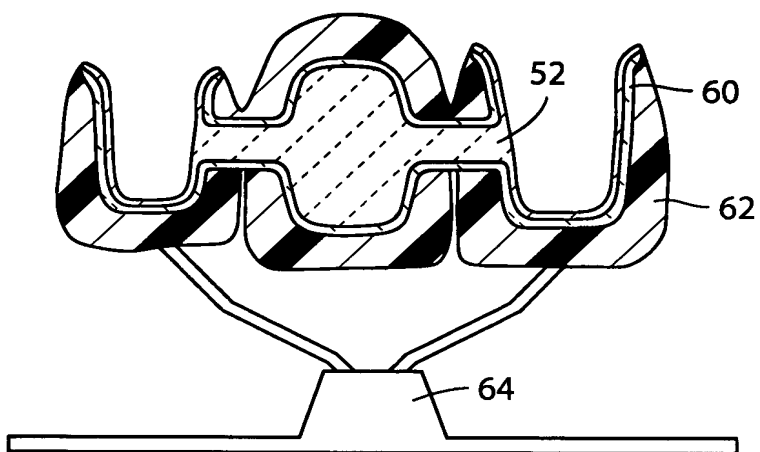
[図11]



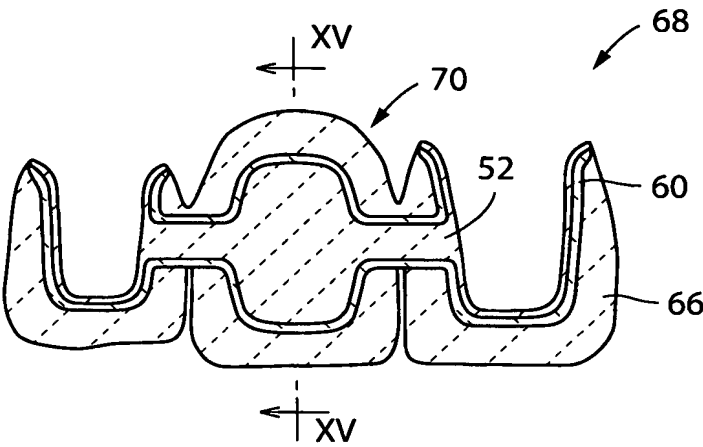
[図12]



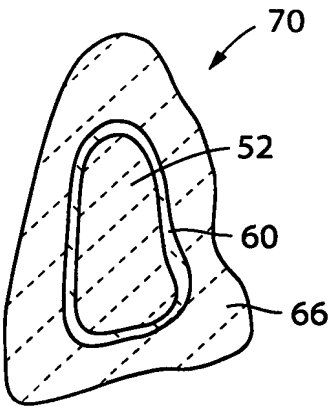
[図13]



[図14]



[図15]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009968

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ A61C5/09, 5/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ A61C5/08-5/10, 13/08-13/097

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyō Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 4-126143 A (Nippon Electric Glass Co., Ltd.), 27 April, 1992 (27.04.92), (Family: none)	1-19
A	JP 57-20262 A (Ohara Inc.), 02 February, 1982 (02.02.82), (Family: none)	1-19

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 September, 2004 (17.09.04)

Date of mailing of the international search report
05 October, 2004 (05.10.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ A61C 5/09, 5/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ A61C 5/08-5/10, 13/08-13/097

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 4-126143 A (日本電気硝子株式会社) 1992.04.27 (ファミリーなし)	1-19
A	J P 57-20262 A (株式会社オハラ) 1982.02.02 (ファミリーなし)	1-19

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17.09.2004

国際調査報告の発送日

05.10.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山口 直

3 E

8510

電話番号 03-3581-1101 内線 3344

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.